

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-95383

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月9日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

G 0 3 C 7/384
1/42
7/38
7/413G 0 3 C 7/384
1/42
7/38
7/413

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 62 頁)

(21) 出願番号 特願平9-258041

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月21日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 大福 幸司

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 中山 憲卓

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 金子 豊

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料及び画像形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

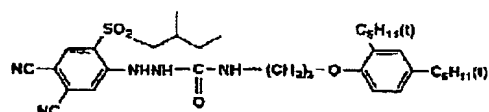
【課題】 形成される色素の画像保存性が十分に改良され、キレート色素を形成可能なカプラーを含有し、形成される分光吸収特性が良好な、発色用還元剤とのカップリング反応によりキレート色素を形成可能な新規なカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料及び発色用還元剤とのカップリング反応によりキレート色素を形成可能な新規なカプラーを含有する感光材料を金属を含有する処理液により処理することによりキレート色素を形成する画像形成方法の提供。

【解決手段】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を有し、下記一般式(1)で表される発色用還元剤と色素像が形成可能で金属イオンと5～6員のキレート環を形成可能なキレート化基を少なくとも2つ以上有するカプラーを含有する。

一般式(1)



例



【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を有し、下記一般式(Ⅰ)で表される発色用還元剤及び色素像が形成可能で金属イオンと接触させる工程により金属キレート色素画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、金属イオンと5～6員のキレート環を形成可能なキレート化基を少なくとも2つ以上有するカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化1】

一般式(Ⅰ)



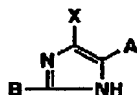
〔式中、 R_{11} はアリール基又はヘテロ環基であり、 R_{12} はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロ環基である。 X は $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COCO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $CON(R_{13})-$ 、 $-COCO-O-$ 、 $-COCO-N(R_{13})-SO_2-N(R_{13})-$ である。ここで R_{13} は水素原子又は R_{12} で述べた基である。〕

【請求項2】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を有し、前記一般式(Ⅰ)で表される発色用還元剤及び色素像が形成可能で金属イオンと接触させる工程により金属キレート色素画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に金属イオンとキレートを形成して最大吸収波長が5nm移動するカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項3a】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を有し、前記一般式(Ⅰ)で表される発色用還元剤及び色素像が形成可能で金属イオン及び接触させる工程により金属キレート色素画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に下記一般式(Cp-I)で表されるカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化2】

一般式(Cp-I)



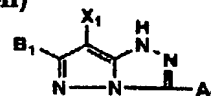
〔式中、A及びBは各々イミダゾール環に置換可能な基を表し、A及びBの少なくとも1つは金属とキレート可能なキレート化基を有し、該キレート化基はイミダゾール環のいずれかの窒素原子と金属イオンとにより5～6員の金属キレートを形成し得る位置にある。 X は水素原子又は発色用還元剤との反応により脱離する基を表す。〕

【請求項4】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を有し、前記一般式(Ⅰ)で表される発色用還元剤及び色素像が形成可能で金属イオンと接触させる工程

により金属キレート色素画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に下記一般式(Cp-II)で表されるカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化3】

一般式(Cp-II)

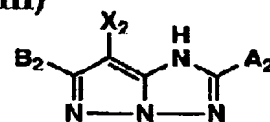


〔式中、 A_1 及び B_1 は各々ピラゾロトリアゾール環に置換可能な基を表し、 A_1 及び B_1 の少なくとも1つは金属とキレート可能なキレート化基を有し、該キレート化基はピラゾロトリアゾール環のいずれかの窒素原子と金属イオンとにより5～6員の金属キレートを形成し得る位置にある。 X_1 は水素原子又は発色用還元剤との反応により脱離する基を表す。〕

【請求項5】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を有し、前記一般式(Ⅰ)で表される発色用還元剤及び色素像が形成可能で金属イオンと接触させる工程により金属キレート色素画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に下記一般式(Cp-III)で表されるカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化4】

一般式(Cp-III)

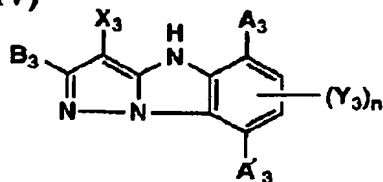


〔式中、 A_2 及び B_2 は各々ピラゾロトリアゾール環に置換可能な基を表し、 A_2 及び B_2 の少なくとも1つは金属とキレート可能なキレート化基を有し、該キレート化基はピラゾロトリアゾール環のいずれかの窒素原子と金属イオンとにより5～6員の金属キレートを形成し得る位置にある。 X_2 は水素原子又は発色用還元剤との反応により脱離する基を表す。〕

【請求項6】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を有し、前記一般式(Ⅰ)で表される発色用還元剤及び色素像が形成可能で金属イオンと接触させる工程により金属キレート色素画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に下記一般式(Cp-IV)で表されるカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化5】

一般式(Cp-IV)

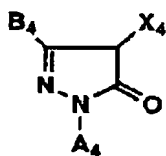


〔式中、 A_3 、 A'_3 及び B_3 は各々ピラゾロベンズイミダゾール環に置換可能な基を表し、 A_3 、 A'_3 及び B_3 の少なくとも1つは金属とキレート可能なキレート化基を有し、該キレート化基はピラゾロベンズイミダゾール環のいずれかの窒素原子と金属イオンとにより5～6員の金属キレートを形成し得る位置にある。 X_3 は水素原子又は発色用還元剤との反応により脱離する基を表す。 Y_3 はベンゼン環に置換可能な基を表す。 n は0～2の整数を表し、 n が2の時、2つの Y_3 は同一であっても異なってもよい。〕

【請求項7】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を有し、前記一般式(I)で表される発色用還元剤及び色素像が形成可能で金属イオンと接触させる工程により金属キレート色素画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に下記一般式(Cp-V)で表されるカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化6】

一般式(Cp-V)

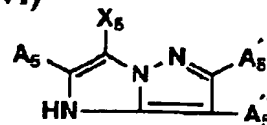


〔式中、 A_4 及び B_4 は各々ピラズロン環に置換可能な基を表し、 A_4 及び B_4 の少なくとも1つは金属とキレート可能なキレート化基を有し、該キレート化基はピラズロン環のいずれかの窒素原子と金属イオンとにより5～6員の金属キレートを形成し得る位置にある。 X_4 は水素原子又は発色用還元剤との反応により脱離する基を表す。〕

【請求項8】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を有し、前記一般式(I)で表される発色用還元剤及び色素像が形成可能で金属イオンと接触させる工程により金属キレート色素画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に下記一般式(Cp-VI)で表されるカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化7】

一般式(Cp-VI)

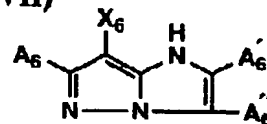


〔式中、 A_5 、 A_5' 及び A_5'' は各々ピラゾロイミダゾール環に置換可能な基を表し、 A_5 、 A_5' 及び A_5'' の少なくとも1つは金属とキレート可能なキレート化基を有し、該キレート化基はピラゾロイミダゾール環のいずれかの窒素原子と金属イオンとにより5～6員の金属キレートを形成し得る位置にある。 X_5 は水素原子又は発色用還元剤との反応により脱離する基を表す。〕

【請求項9】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を有し、前記一般式(I)で表される発色用現像還元剤及び色素像が形成可能で金属イオンと接触させる工程により金属キレート色素画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に下記一般式(Cp-VII)で表されるカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化8】

一般式(Cp-VII)

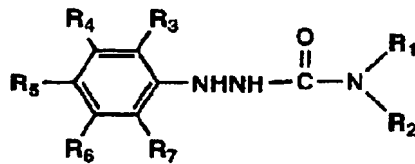


〔式中、 A_6 、 A_6' 及び A_6'' は各々ピラゾロイミダゾール環に置換可能な基を表し、 A_6 、 A_6' 及び A_6'' の少なくとも1つは金属とキレート可能なキレート化基を有し、該キレート化基はピラゾロイミダゾール環のいずれかの窒素原子と金属イオンとにより5～6員の金属キレートを形成し得る位置にある。 X_6 は水素原子又は発色用還元剤との反応により脱離する基を表す。〕

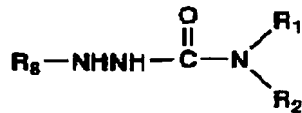
【請求項10】 前記一般式(I)で表される化合物が下記の一般式(II)または(III)で表されることを特徴とする請求項1～9の何れか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化9】

一般式(II)



一般式(III)



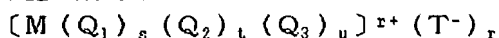
〔式中、 $R_1 \sim R_7$ は水素原子または置換基を表す。但し、 R_3 、 R_5 、 R_7 のハメットの置換基定数 σ_p 値と R_4 、 R_6 のハメットの置換基定数 σ_m の和は0.80以上3.80以下である。 R_8 はヘテロ環基を表す。〕

【請求項11】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を有し、前記一般式(I)で表される発色用還元剤とのカップリングにより色素像を形成する画像形成方法であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に金属イオンとキレート可能なカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を、現像前に金属イオンと接触させることにより金属キレート色素画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項12】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を有し、前記一般式(I)で表される発色用還元剤とのカップリングにより色素像を形成する画像形成方法であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に金属イオンとキレート可能なカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を、現像中または現像後に金属イオンと接触させることにより金属キレート色素画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項13】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を有し、前記一般式(II)または(III)で表される発色用還元剤とのカップリングにより色素像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に請求項1～9の何れか1項に記載のカプラーを少なくとも1種含有し、該カプラーと同一層または別層にカルボン酸、リン酸、スルホン酸の金属塩または下記一般式(IV)で表される金属イオン供給物質を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

下記一般式(IV)



〔式中、Mは金属イオンを表す。 Q_1 、 Q_2 及び Q_3 は各々Mで表される金属イオンと配位結合可能な配位化合物を表し、互いに同じであっても異なってもよい。T⁻は有機アニオン基を表し、s、t及びuは各々独立に0～3の整数を表す。rは1または2を表す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はキレート可能なカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料及び該写真感光材料を用いる画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀カラー写真感光材料(以下、単に「感光材料」とも称す。)では、一般に感光性ハロゲン化銀乳剤及び酸化された発色現像主薬と反応して色素を形成する、いわゆるカプラーが用いられる。この内、シアンカプラーとしてはこれまでフェノール類あるいはナフトール類が多く用いられ、例えば米国特許第2,369,929号、同2,474,293号等に記載されている。

【0003】しかし、フェノール類及びナフトール類から得られる色素画像には、色再現上大きな問題があった。つまり、これらのシアン色素画像には吸収スペクトルの短波長側の切れが悪く、ブルー部にも不要な吸収、すなわち不正吸収を持っている。そこで、この問題を解決するために、従来、ネガフィルムにおいてはカラーダカプラーによるマスキングにより不正吸収の補正が行われているが、感度低下を引き起こし好ましくない。また、リバーサル感光材料やカラーペーパーの場合、補正手段があまり無く色再現性をかなり悪化させている。また、良好な吸収スペクトルを持つ新規シアンカプラーとして、イミダゾール母核を持つカプラーも欧州特許第249,453号等により提案されているが画像保存性が十分でなく実用に至っていないのが現状である。

【0004】一方、マゼンタカプラーとしては、従来広く実用に共され、また、研究されていた5-ピラゾロン系カプラーから形成される色素は、熱及び光に対する堅牢性には優れているものの、黄色成分に色濁りの原因となる不正吸収を有していた。これを解決するために、ピラゾロベンズイミダゾール、インダゾロン、ピラゾロトリアゾール、インダゾピラゾール、ピラゾロピラゾール、ピラゾロテトラゾール系のカプラーが提案され、事実、これらのカプラーは色再現性の点から見ると好ましいものであるが、該カプラーから形成される色素は光に対する画像保存性が著しく低く、変退色を起こしやすいという問題がある。

【0005】これら色素の画像保存性を改良する手段として、特公平4-47811号には現像主薬とカップリング反応して得られたアゾまたはアゾメチン色素を多価金属イオンと接触させる方法において現像主薬及びカプラーの両方が、共に金属キレート部位を有し2座または3座の金属色素画像を形成する方法が開示されている。

【0006】この方法で得られる金属色素画像は現像主薬にキレート部位を有する必要がある、得られた金属色素画像の画像保存性は改良されているものの十分ではなく、更なる改良が必要であった。加えて、発色性におい

ても十分ではなく、更なる改良が望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第1の目的は、形成される色素の画像保存性が十分に改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

【0008】本発明の第2の目的はキレート色素形成可能なカプラーを含有し、形成される分光吸収特性が良好な、即ち、例えばシアン色素においては、短波長側の切れがシャープでグリーン部に不正吸収が少ないハロゲン化銀写真感光材料を提供することであり、例えばマゼンタ色素においては、吸収がシャープでブルー部に不正吸収が少ないハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

【0009】本発明の第3の目的は発色用還元剤とのカップリング反応によりキレート色素を形成可能なカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

【0010】本発明の第4の目的は発色用還元剤とのカップリング反応によりキレート色素を形成可能なカプラーを含有する感光材料を金属を含有する処理液により処理することによりキレート色素を形成する画像形成方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に金属イオンと結合可能なカプラーを少なくとも1種含有し、該カプラーと該発色用還元剤とのカップリング反応により生成する色素画像が現像前、現像中または現像後に金属イオンと接触する工程により金属キレート色素画像となるハロゲン化銀写真感光材料及び該写真感光材料を用いる画像形成方法により達成される。即ち、以下の構成によって達成される。

【0012】1. 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を有し、下記一般式(I)で表される発色用還元剤及び色素像が形成可能で金属イオンと接触させる工程により金属キレート色素画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、金属イオンと5～6員のキレート環を形成可能なキレート化基を少なくとも2つ以上有するカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0013】

【化10】

一般式(I)



【0014】式中、 R_{11} はアリール基又はヘテロ環基であり、 R_{12} はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロ環基である。 X は $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COCO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $CON(R_{13})-$ 、 $-COCO-O-$ 、 $-COCO-N$

(R_{13}) $-SO_2-N(R_{13})-$ である。ここで R_{13} は水素原子又は R_{12} で述べた基である。

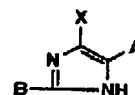
【0015】2. 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を有し、前記一般式(I)で表される発色用還元剤及び色素像が形成可能で金属イオンと接触させる工程により金属キレート色素画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に金属イオンとキレートを形成して最大吸収波長が5nm移動するカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0016】3. 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を有し、前記一般式(I)で表される発色用還元剤及び色素像が形成可能で金属イオン及び接触させる工程により金属キレート色素画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に下記一般式(Cp-I)で表されるカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0017】

【化11】

一般式(Cp-I)



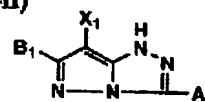
【0018】式中、A及びBは各々イミダゾール環に置換可能な基を表し、A及びBの少なくとも1つは金属とキレート可能なキレート化基を有し、該キレート化基はイミダゾール環のいずれかの窒素原子と金属イオンとにより5～6員の金属キレートを形成し得る位置にある。 X は水素原子又は発色用還元剤との反応により脱離する基を表す。]

4. 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を有し、前記一般式(I)で表される発色用還元剤及び色素像が形成可能で金属イオンと接触させる工程により金属キレート色素画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に下記一般式(Cp-II)で表されるカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0019】

【化12】

一般式(Cp-II)



【0020】式中、 A_1 及び B_1 は各々ピラゾロトリアゾール環に置換可能な基を表し、 A_1 及び B_1 の少なくとも1つは金属とキレート可能なキレート化基を有し、該キレート化基はピラゾロトリアゾール環のいずれかの窒素原子と金属イオンとにより5～6員の金属キレートを形

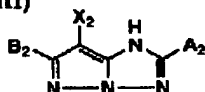
成し得る位置にある。X₁は水素原子又は発色用還元剤との反応により脱離する基を表す。

【0021】5. 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を有し、前記一般式(I)で表される発色用還元剤及び色素像が形成可能で金属イオンと接触させる工程により金属キレート色素画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に下記一般式(Cp-III)で表されるカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0022】

【化13】

一般式(Cp-III)



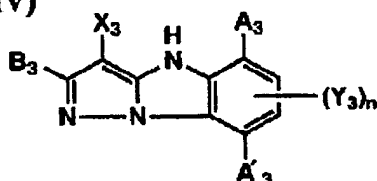
【0023】式中、A₂及びB₂は各々ピラゾロトリアゾール環に置換可能な基を表し、A₂及びB₂の少なくとも1つは金属とキレート可能なキレート化基を有し、該キレート化基はピラゾロトリアゾール環のいずれかの窒素原子と金属イオンとにより5～6員の金属キレートを形成し得る位置にある。X₂は水素原子又は発色用還元剤との反応により脱離する基を表す。

【0024】6. 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を有し、前記一般式(I)で表される発色用還元剤及び色素像が形成可能で金属イオンと接触させる工程により金属キレート色素画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に下記一般式(Cp-IV)で表されるカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0025】

【化14】

一般式(Cp-IV)



【0026】式中、A₃、A' ₃及びB₃は各々ピラゾロベンズイミダゾール環に置換可能な基を表し、A₃、A' ₃及びB₃の少なくとも1つは金属とキレート可能なキレート化基を有し、該キレート化基はピラゾロベンズイミダゾール環のいずれかの窒素原子と金属イオンとにより5～6員の金属キレートを形成し得る位置にある。X₃は水素原子又は発色用還元剤との反応により脱離する基を表す。Y₃はベンゼン環に置換可能な基を表す。nは0～2の整数を表し、nが2の時、2つのY₃は同一であっても異なってもよい。

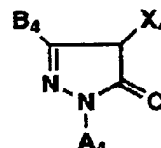
【0027】7. 支持体上に少なくとも1層のハロゲン

化銀乳剤を有し、前記一般式(I)で表される発色用還元剤及び色素像が形成可能で金属イオンと接触させる工程により金属キレート色素画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に下記一般式(Cp-V)で表されるカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0028】

【化15】

一般式(Cp-V)



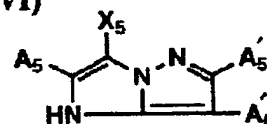
【0029】式中、A₄及びB₄は各々ピラゾロン環に置換可能な基を表し、A₄及びB₄の少なくとも1つは金属とキレート可能なキレート化基を有し、該キレート化基はピラゾロン環のいずれかの窒素原子と金属イオンとにより5～6員の金属キレートを形成し得る位置にある。X₄は水素原子又は発色用還元剤との反応により脱離する基を表す。

【0030】8. 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を有し、前記一般式(I)で表される発色用還元剤及び色素像が形成可能で金属イオンと接触させる工程により金属キレート色素画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に下記一般式(Cp-VI)で表されるカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0031】

【化16】

一般式(Cp-VI)



【0032】式中、A₅、A₅'及びA₅''は各々ピラゾロイミダゾール環に置換可能な基を表し、A₅、A₅'及びA₅''の少なくとも1つは金属とキレート可能なキレート化基を有し、該キレート化基はピラゾロイミダゾール環のいずれかの窒素原子と金属イオンとにより5～6員の金属キレートを形成し得る位置にある。X₅は水素原子又は発色用還元剤との反応により脱離する基を表す。

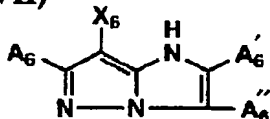
【0033】9. 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を有し、前記一般式(I)で表される発色用現像還元剤及び色素像が形成可能で金属イオンと接触させる工程により金属キレート色素画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀乳剤

層の少なくとも1層に下記一般式(Cp-VII)で表されるカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0034】

【化17】

一般式(Cp-VII)



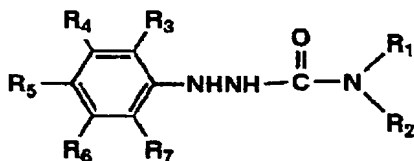
【0035】式中、A₆、A₆' 及び A₆'' は各々ピラゾロイミダゾール環に置換可能な基を表し、A₆、A₆' 及び A₆'' の少なくとも1つは金属とキレート可能なキレート化基を有し、該キレート化基はピラゾロイミダゾール環のいずれかの窒素原子と金属イオンとにより5～6員の金属キレートを形成し得る位置にある。X₆は水素原子又は発色用還元剤との反応により脱離する基を表す。

【0036】10. 一般式(I)で表される化合物が下記一般式(II)または(III)で表されることを特徴とする前記1～9の何れか1項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

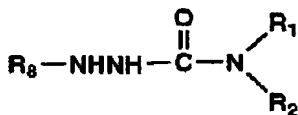
【0037】

【化18】

一般式(II)



一般式(III)



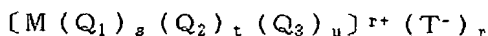
【0038】式中、R₁～R₇は水素原子または置換基を表す。但し、R₃、R₅、R₇のハメットの置換基定数σ_p値とR₄、R₆のハメットの置換基定数σ_mの和は0.80以上3.80以下である。R₈はヘテロ環基を表す。

【0039】11. 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を有し、前記一般式(I)で表される発色用還元剤とのカップリングにより色素像を形成する画像形成方法であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に金属イオンとキレート可能なカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を、現像前に金属イオンと接触させることにより金属キレート色素画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【0040】12. 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を有し、前記一般式(I)で表される発色用還元剤とのカップリングにより色素像を形成する画像形成方法であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に金属イオンとキレート可能なカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を、現像中または現像後に金属イオンと接触させることにより金属キレート色素画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【0041】13. 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を有し、前記一般式(II)または(III)で表される発色用還元剤とのカップリングにより色素像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に前記1～9の何れか1項に記載のカプラーを少なくとも1種含有し、該カプラーと同一層または別層にカルボン酸、リン酸、スルホン酸の金属塩または下記一般式(IV)で表される金属イオン供給物質を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0042】下記一般式(IV)



式中、Mは金属イオンを表す。Q₁、Q₂及びQ₃は各々Mで表される金属イオンと配位結合可能な配位化合物を表し、互いに同じであっても異なってもよい。T⁻は有機アニオン基を表し、s、t及びuは各々独立に0～3の整数を表す。rは1または2を表す。

【0043】以下、本発明を詳細に説明する。

【0044】前記一般式(I)で表される発色用還元剤について説明する。

【0045】前記一般式(I)において、R₁₁は置換基を有しても良いアリール基またはヘテロ環基を表す。R₁₁のアリール基としては、好ましくは炭素数6～14のもので、例えばフェニルやナフチル等の各基が挙げられる。R₁₁のヘテロ環基としては、好ましくは窒素、酸素、硫黄、セレンのうち少なくとも一つを含有する飽和または不飽和の5員環、6員環または7員環のものである。これらにベンゼン環またはヘテロ環が縮合していてもよい。R₁₁のヘテロ環の例としては、フラニル、チエニル、オキサゾリル、チアゾリル、イミダゾリル、トリアゾリル、ピロリジニル、ベンズオキサゾリル、ベンズチアゾリル、ピリジニル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、トリアジニル、キノリニル、イソキノリニル、フタラジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、プリニル、プテリジニル、アゼビニル、ベンゾオキセビニル等が挙げられる。

【0046】R₁₁の有する置換基としては、アルキル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アシルオキシ基、アシルチオ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキ

シ基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、スルホンアミド基、スルファモイルアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルホニルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルコキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、カルバモイルスルファモイル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基、ホスホノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、イミド基、アゾ基等が挙げられる。 R_{12} は置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

【0047】 R_{12} はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

【0048】 R_{12} のアルキル基としては、好ましくは炭素数1～16の直鎖、分岐または環状のもので、例えばメチル、エチル、ヘキシル、ドデシル、2-オクチル、 α -ブチル、シクロペンチル、シクロオクチル等の各基が挙げられる。

【0049】 R_{12} のアルケニル基としては、好ましくは炭素数2～16の鎖状または環状のもので、例えば、ビニル、1-オクテニル、シクロヘキセニルが挙げられる。

【0050】 R_{12} のアルキニル基としては、好ましくは炭素数2～16のもので、例えば1-ブチニル、フェニルエチニル等が挙げられる。

【0051】 R_{12} のアリール基及びヘテロ環基としては、 R_{11} の置換基で述べたものが挙げられる。Xとしては、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COCO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}_{13})-$ 、 $-\text{COCO}-\text{O}-$ 、 $-\text{COCO}-\text{N}(\text{R}_{13})$ 又は $-\text{SO}_2-\text{N}(\text{R}_{13})-$ が挙げられる。ここで R_{13} は水素原子または R_{12} で述べた基である。これらの基のなかで、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}_{13})-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ が好ましく、発色性がとくに優れるという点で $-\text{CON}(\text{R}_{13})-$ がとくに好ましい。

【0052】一般式(I)で表される化合物のなかでも一般式(II)又は(III)で表される化合物が好ましい。

【0053】以下に一般式(II)及び(III)で表される化合物について詳しく説明する。

【0054】一般式(II)および(III)において、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_7$ は水素原子または置換基を表す。ここで置換基の例としては、炭素数1～50の直鎖または分岐、鎖状または環状のアルキル基(例えば、トリフルオロメチル、メチル、エチル、プロピル、ヘプタフルオロプロピル、

イソプロピル、ブチル、 α -ブチル、 α -ペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ドデシル等)、炭素数2～50の直鎖または分岐、鎖状または環状のアルケニル基(例えばビニル、1-メチルビニル、シクロヘキセン-1-イル等)、総炭素数2～50のアルキニル基(例えば、エチニル、 α -プロピニル等)、炭素数6～50のアリール基(例えば、フェニル、ナフチル、アントリル等)、炭素数1～50のアシルオキシ基(例えば、アセトキシ、テトラデカノイルオキシ、ベンゾイルオキシ等)、炭素数1～50のカルバモイルオキシ基(例えばN, N-ジメチルカルバモイルオキシ等)、炭素数1～50のカルボンアミド基(例えば、ホルムアミド、N-メチルアセトアミド、アセトアミド、N-メチルホルムアミド、ベンツアミド等)、炭素数1～50のスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ドデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド等)、炭素数1～50のカルバモイル基(例えば、N-メチルカルバモイル、N, N-ジエチルカルバモイル、N-メシルカルバモイル等)、炭素数0～50のスルファモイル基(例えば、N-ブチルスルファモイル、N, N-ジエチルスルファモイル、N-メチル-N-(4-メトキシフェニル)スルファモイル等)、炭素数1～50のアルコキシ基(例えば、メトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、オクチルオキシ、 α -オクチルオキシ、ドデシルオキシ、2-(2, 4-ジ- α -ペンチルフェノキシ)エトキシ等)、炭素数6～50のアリールオキシ基(例えば、フェノキシ、4-メトキシフェノキシ、ナフトキシ等)、炭素数7～50のアリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル、ナフトキシカルボニル等)、炭素数2～50のアルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル、 α -ブトキシカルボニル等)、炭素数1～50のN-アシルスルファモイル基(例えば、N-テトラデカノイルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル等)、炭素数1～50のアルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクチルスルホニル、2-メトキシエチルスルホニル、2-ヘキシルデシルスルホニル等)、炭素数6～50のアリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル、p-トルエンスルホニル、4-フェニルスルホニルフェニルスルホニル等)、炭素数2～50のアルコキシカルボニルアミノ基(例えば、エトキシカルボニルアミノ等)、炭素数7～50のアリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ、ナフトキシカルボニルアミノ等)、炭素数0～50のアミノ基(例えばアミノ、メチルアミノ、ジエチルアミノ、ジイソプロピルアミノ、アニリノ、モルホリノ等)、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルホ基、メルカプト基等)、炭素数1～50のアルキルスルフィニル基(例えば、メタンスルフィニル、オクタンスルフィ

ニル等)、炭素数6~50のアリールスルフィニル基(例えば、ベンゼンスルフィニル、4-クロロフェニルスルフィニル、p-トルエンスルフィニル等)、炭素数1~50のアルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、シクロヘキシルチオ等)、炭素数6~50のアリールチオ基(例えば、フェニルチオ、ナフチルチオ等)、炭素数1~50のウレイド基(例えば、3-メチルウレイド、3,3-ジメチルウレイド、1,3-ジフェニルウレイド等)、炭素数2~50のヘテロ環基(ヘテロ原子としては例えば、窒素、酸素およびイオウ等を少なくとも1個以上含み、3~12員環の単環、縮合環で、例えば、2-フリル、2-ピラニル、2-ピリジル、2-チエニル、2-イミダゾリル、モルホリノ、2-キノリル、2-ベンツイミダゾリル、2-ベンゾチアゾリル、2-ベンゾオキサゾリル等)、炭素数1~50のアシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル、トリフルオロアセチル等)、炭素数0~50のスルファモイルアミノ基(例えば、N-ブチルスルファモイルアミノ、N-フェニルスルファモイルアミノ等)、炭素数3~50のシリル基(例えば、トリメチルシリル、ジメチル- α -ブチルシリル、トリフェニルシリル等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)が挙げられる。

【0055】上記の置換基はさらに置換基を有していてもよく、その置換基の例としては上記挙げた置換基が挙げられる。また $R_3 \sim R_7$ は互いに結合して結合環を形成しても良い。

【0056】置換基の炭素数に関しては50以下が好ましいが、より好ましくは42以下であり、最も好ましくは34以下である。また、1以上が好ましい。

【0057】また、一般式(II)における $R_3 \sim R_7$ は水素原子、シアノ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、トリフルオロメチル基、ハロゲン原子、アシルオキシ基、アシルチオ基またはヘテロ環基であることが好ましく、これらはさらに置換基を有していても良く、互いに結合して縮合環を形成しても良い。 R_3 、 R_5 、 R_7 のハメットの置換基定数 σ_p 値と R_4 、 R_6 のハメットの置換基定数 σ_m 値の和は0.80~3.80であることが好ましく、1.50~3.80がより好ましく、更に好ましくは

1.70~3.80である。

【0058】なお、ハメットの置換基定数 σ_p 、 σ_m については、例えば稲本直樹著「ハメット則—構造と反応性—」(丸善)、「新実験化学講座14・有機化合物の合成と反応V」2605頁(日本化学会編、丸善)、仲矢忠雄著「理論有機化学解説」217頁(東京化学同人)、ケミカル・レビュー(91巻)、165~195頁(1991年)等の成書に詳しく解説されている。

【0059】一般式(II)、(III)における R_1 、 R_2 は水素原子または置換基を表し、置換基の具体例としては $R_3 \sim R_7$ について述べたものと同じ意味を表すが、好ましくは水素原子または炭素数1~50の置換、無置換のアルキル基、炭素数6~50の置換、無置換のアリール基、炭素数1~50の置換、無置換のヘテロ環基であり、さらに好ましくは R_1 、 R_2 の少なくとも一方は水素原子である。

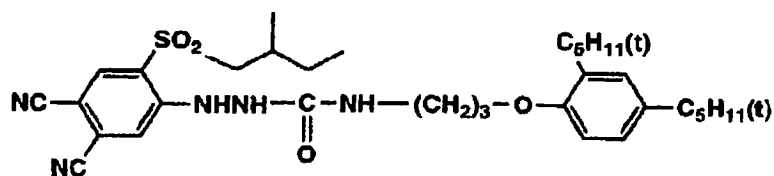
【0060】一般式(III)において R_8 はヘテロ環基を表す。ここで好ましいヘテロ環基は炭素数1~50のヘテロ環基であり、ヘテロ原子としては例えば、窒素、酸素およびイオウ原子等を少なくとも一個以上を含み、飽和または不飽和の3~12員環(好ましくは3~8員環)の単環または縮合環であり、ヘテロ環の具体例としてはフラン、ピラン、ピリジン、チオフェン、イミダゾール、キノリン、ベンツイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンツオキサゾール、ピリミジン、ピラジン、1,2,4-チアジアゾール、ピロール、オキサゾール、チアゾール、キナゾリン、イソチアゾール、ピリダジン、インドール、ピラゾール、トリアゾール、キノキサリンなどの各環が挙げられる。これらのヘテロ環基は置換基を有していても良く、一個以上の電子吸引性の基を有しているものが好ましい。ここで電子吸引性の基とはハメットの σ_p 値で正の値を有しているものを意味する。本発明の発色用還元剤を感光材料に内蔵させる場合には、 $R_1 \sim R_8$ の少なくとも1つの基にバラスト基を有していることが好ましい。

【0061】つぎに本発明の発色用還元剤を具体的に示すが、本発明はこれら具体例に限定されるものではない。

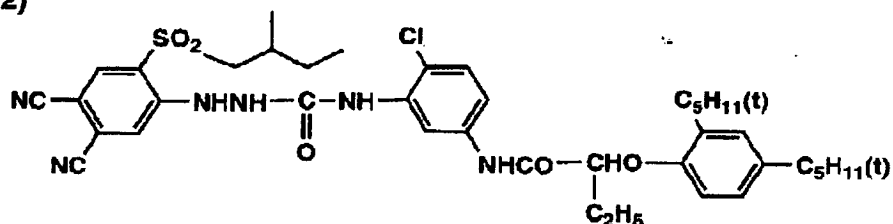
【0062】

【化19】

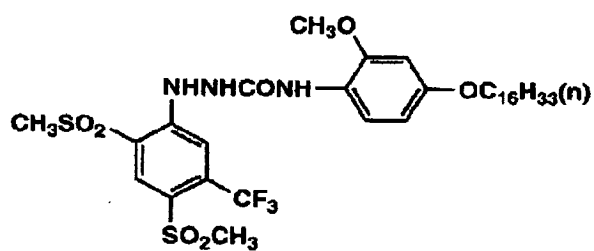
(1)



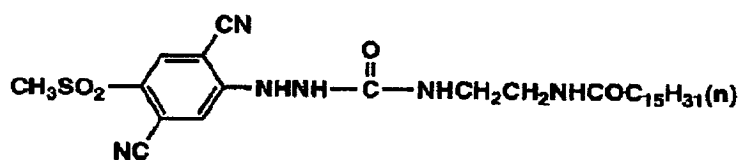
(2)



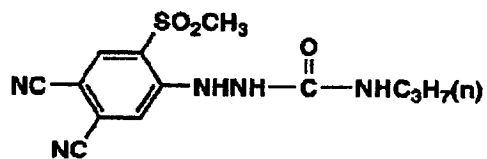
(3)



(4)



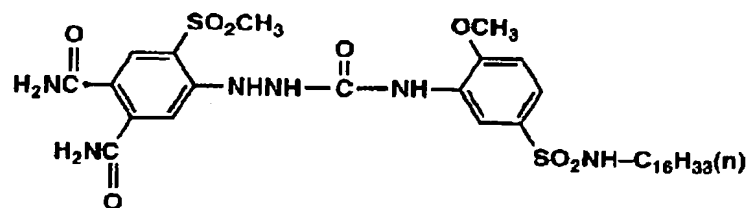
(5)



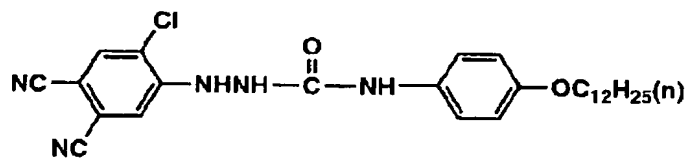
【0063】

【化20】

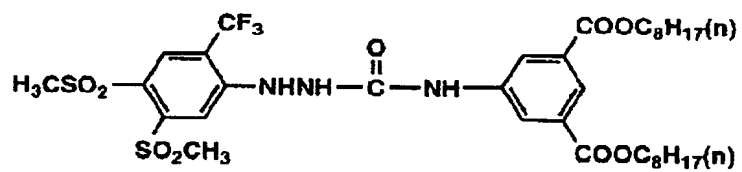
(6)



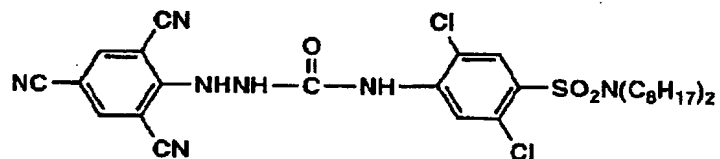
(7)



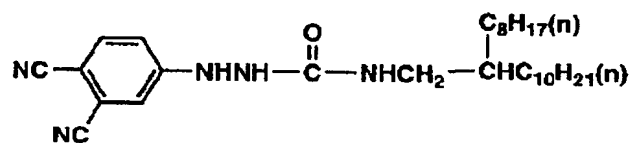
(8)



(9)



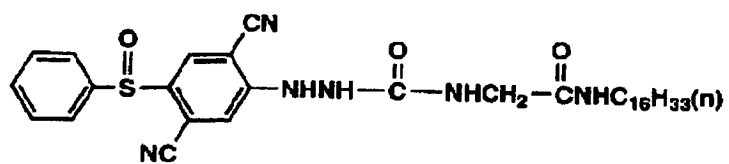
(10)



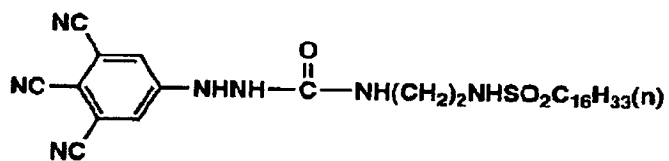
【 0 0 6 4 】

【 化 2 1 】

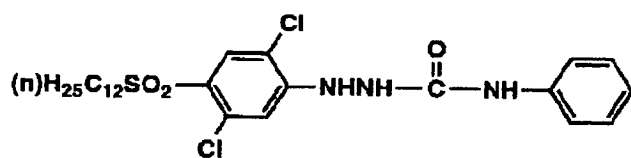
(11)



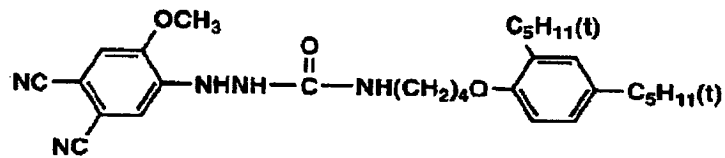
(12)



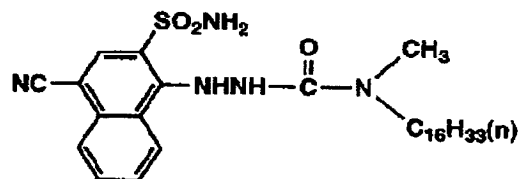
(13)



(14)



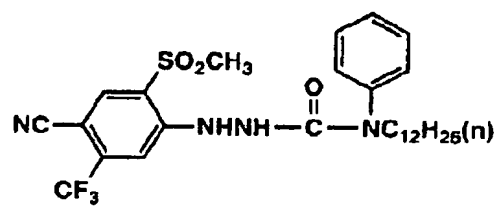
(15)



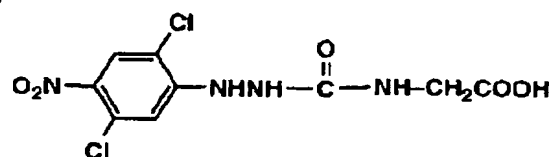
【 0 0 6 5 】

【 化 2 2 】

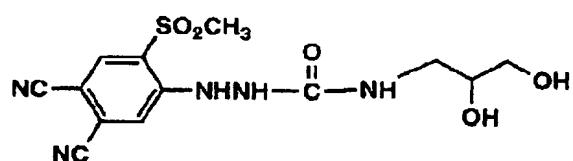
(16)



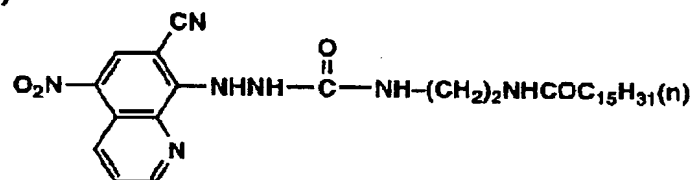
(17)



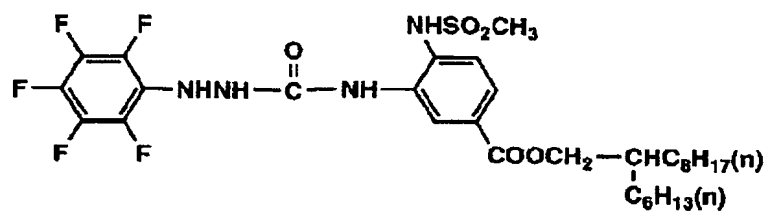
(18)



(19)



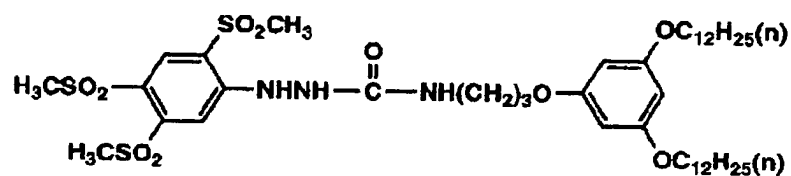
(20)



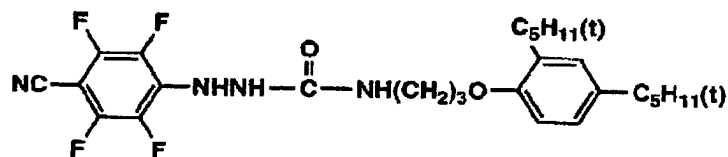
【0066】

【化23】

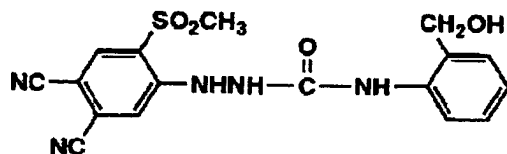
(21)



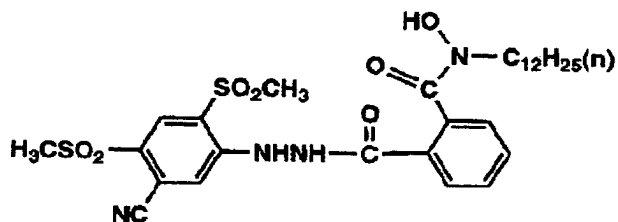
(22)



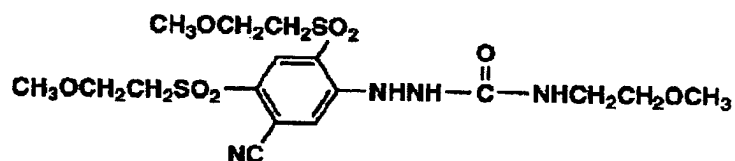
(23)



(24)



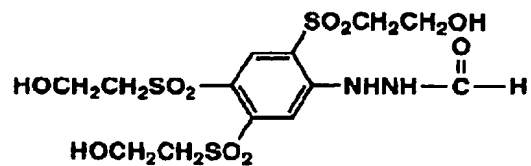
(25)



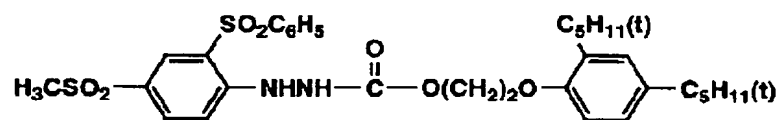
【0067】

【化24】

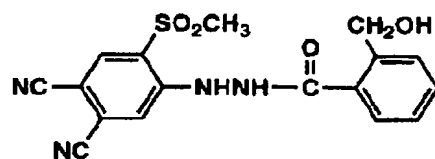
(26)



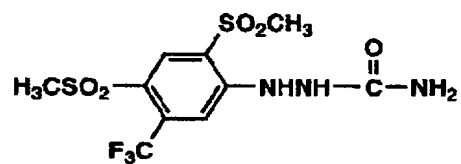
(27)



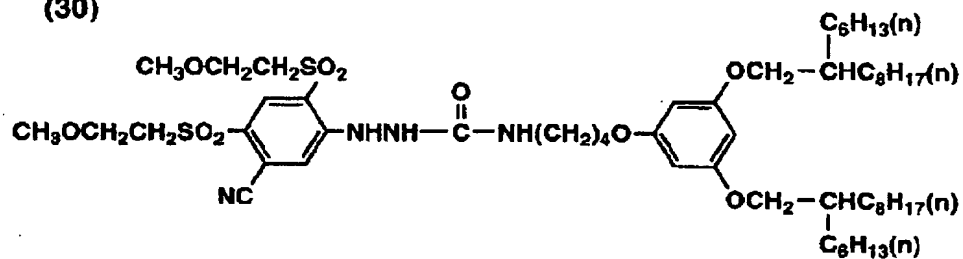
(28)



(29)



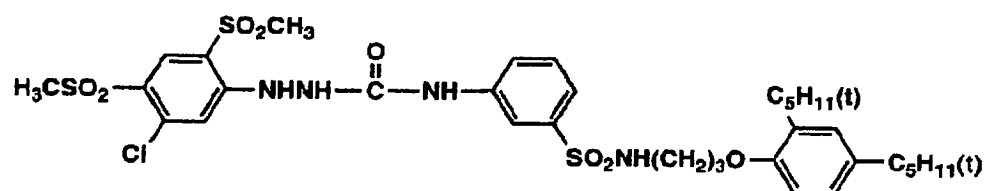
(30)



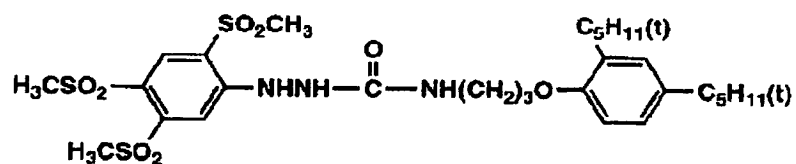
【0068】

【化25】

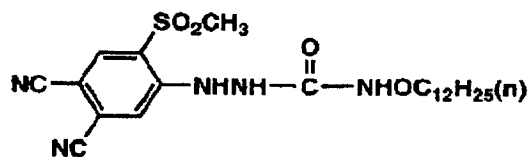
(31)



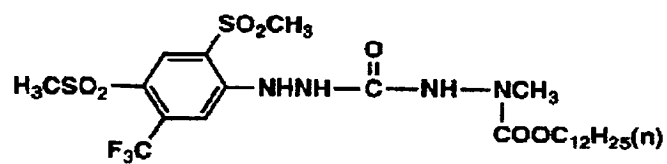
(32)



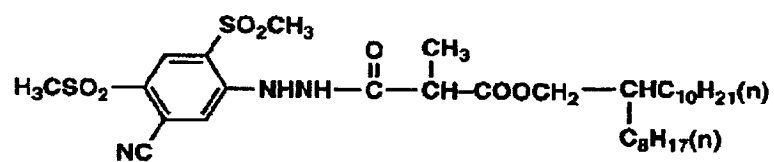
(33)



(34)



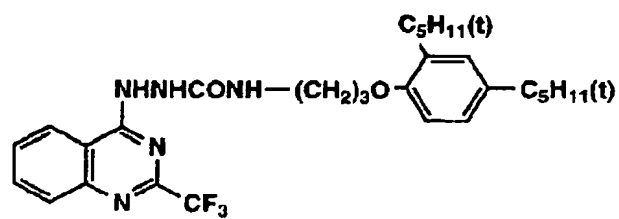
(35)



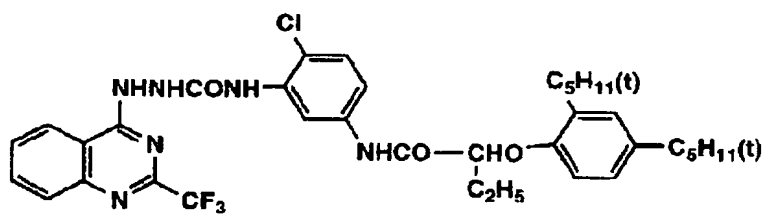
【 0 0 6 9 】

【 化 2 6 】

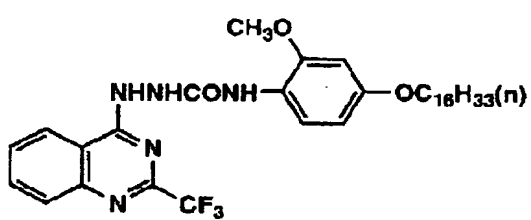
(36)



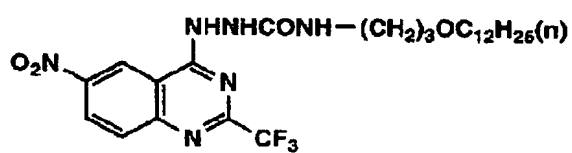
(37)



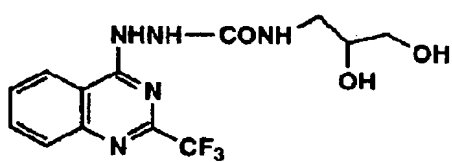
(38)



(39)



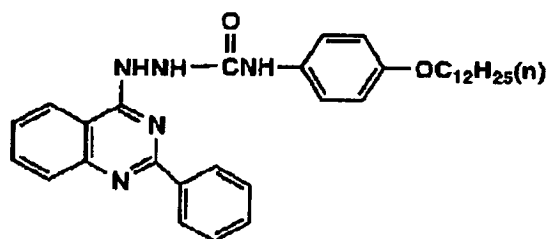
(40)



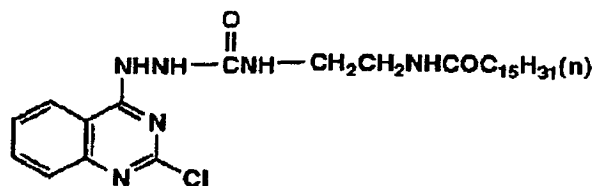
【 0070 】

【 化 27 】

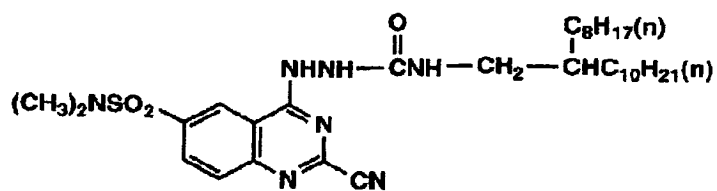
(41)



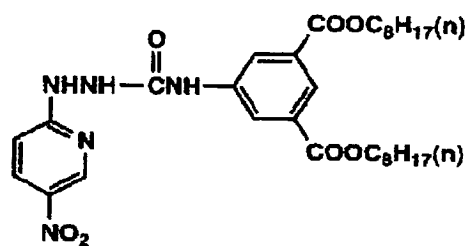
(42)



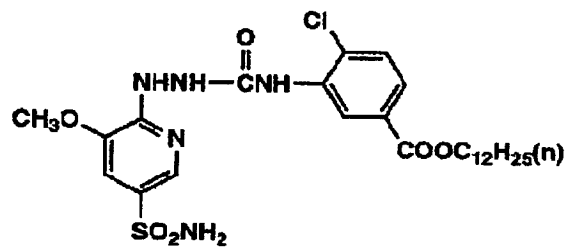
(43)



(44)



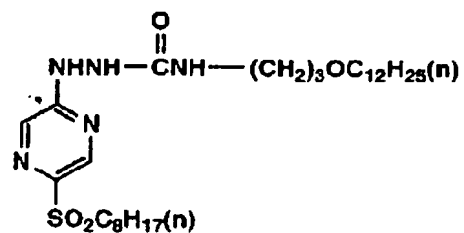
(45)



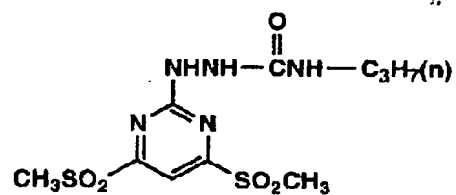
【0071】

【化28】

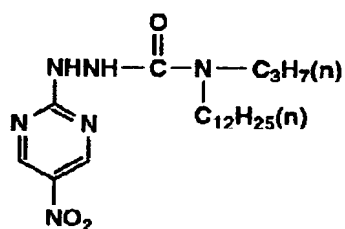
(46)



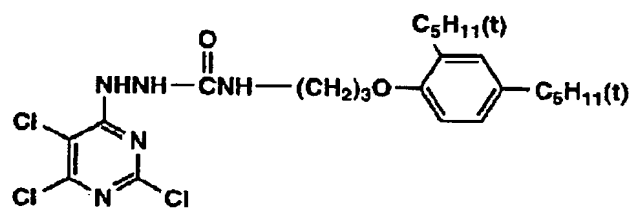
(47)



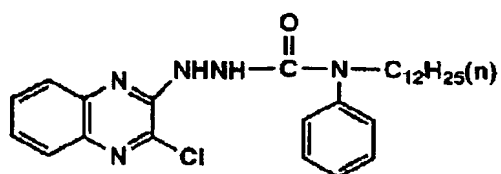
(48)



(49)



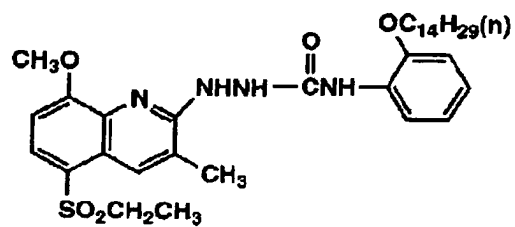
(50)



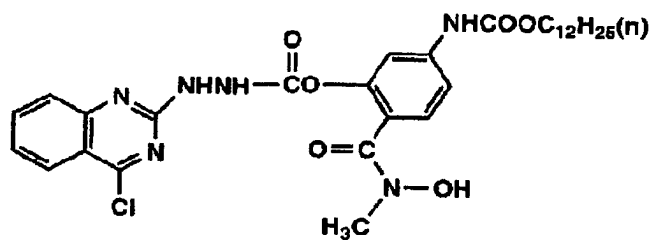
【 0 0 7 2 】

【 化 2 9 】

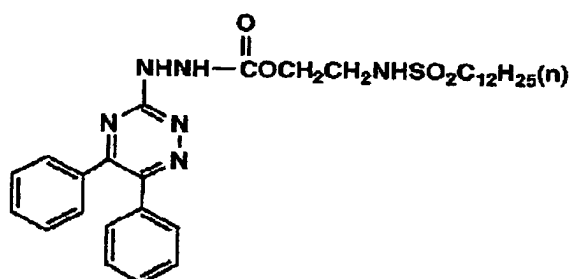
(51)



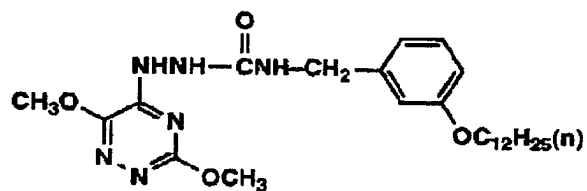
(52)



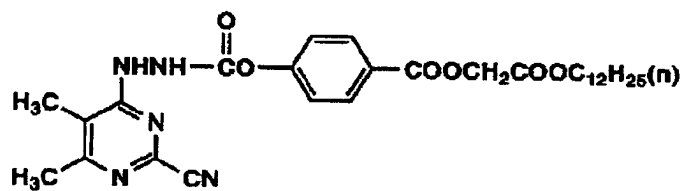
(53)



(54)



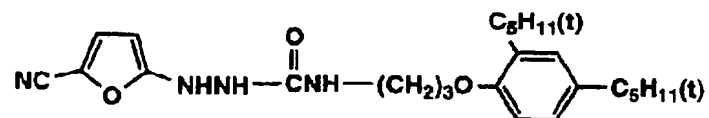
(55)



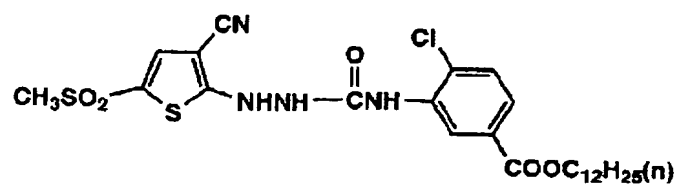
【0073】

【化30】

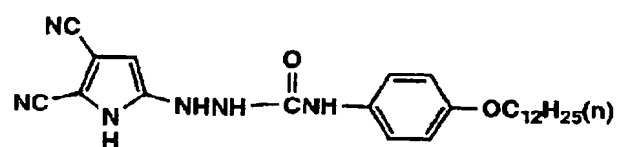
(56)



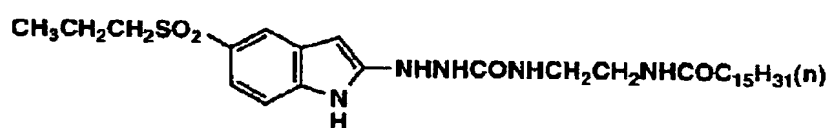
(57)



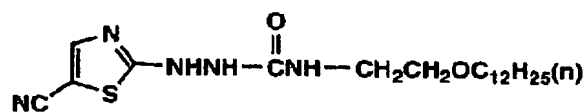
(58)



(59)

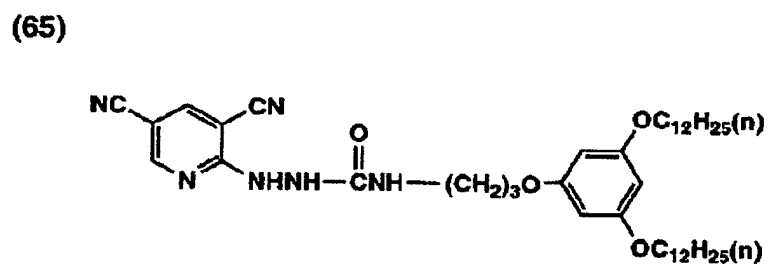
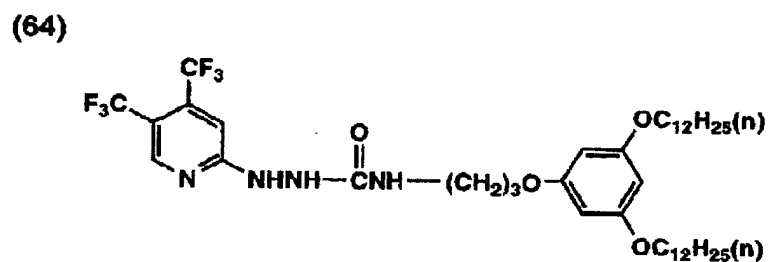
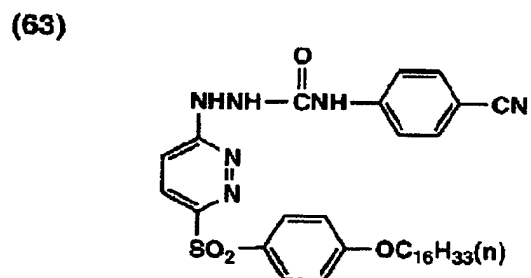
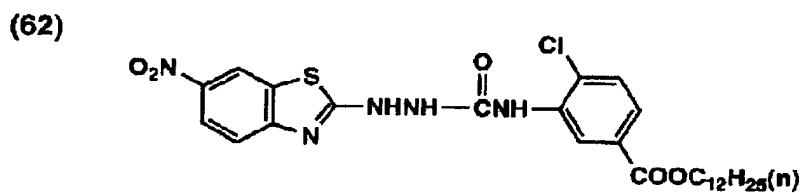
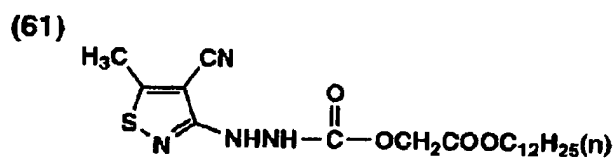


(60)



【 0 0 7 4 】

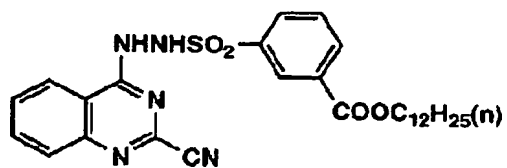
【 化 3 1 】



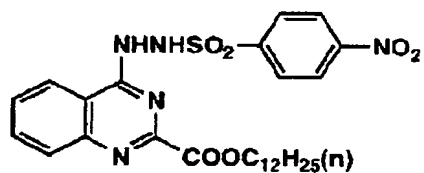
【0075】

【化32】

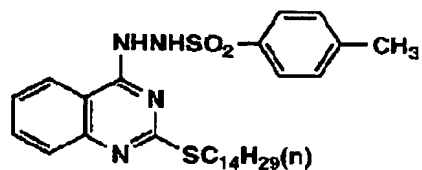
(66)



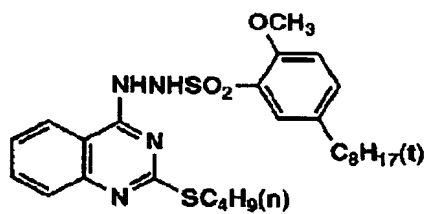
(67)



(68)



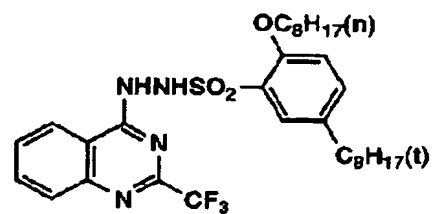
(69)



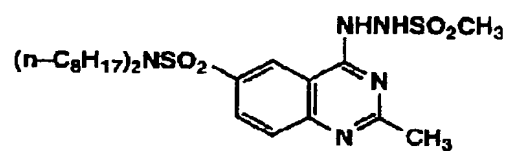
【0076】

【化33】

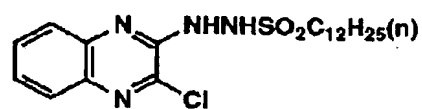
(70)



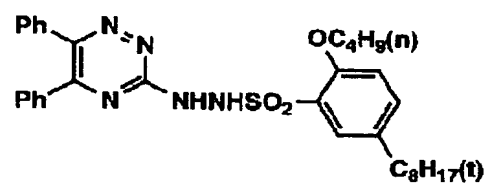
(71)



(72)



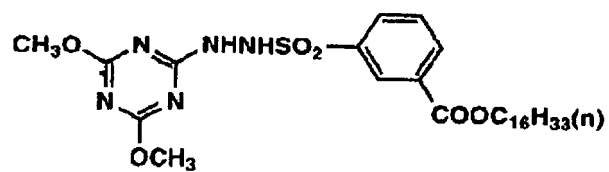
(73)



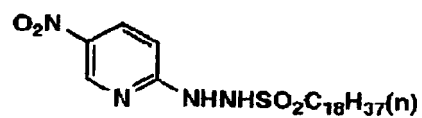
【0077】

【化34】

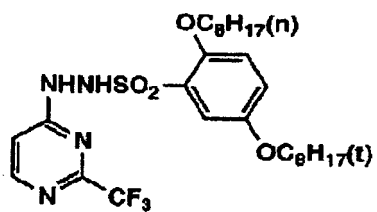
(74)



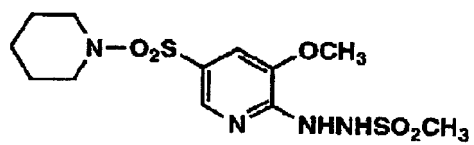
(75)



(76)



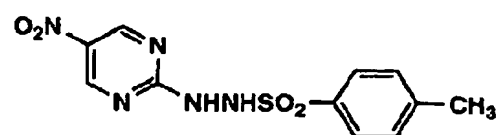
(77)



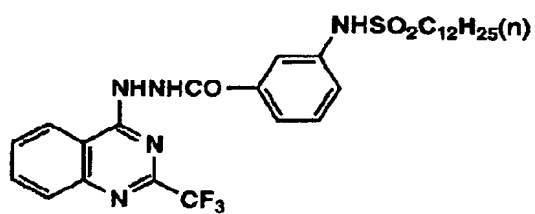
【 0 0 7 8 】

【 化 3 5 】

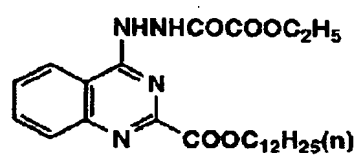
(78)



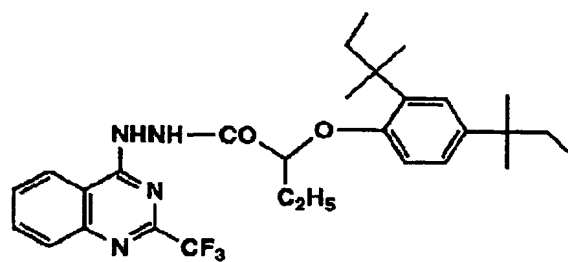
(79)



(80)



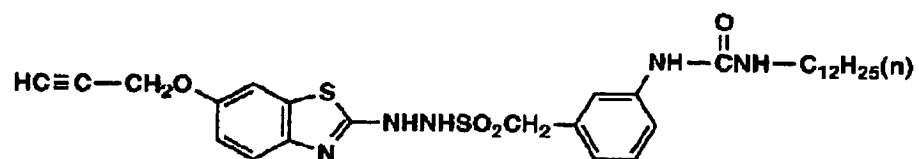
(81)



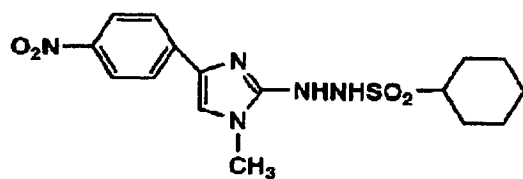
【0079】

【化36】

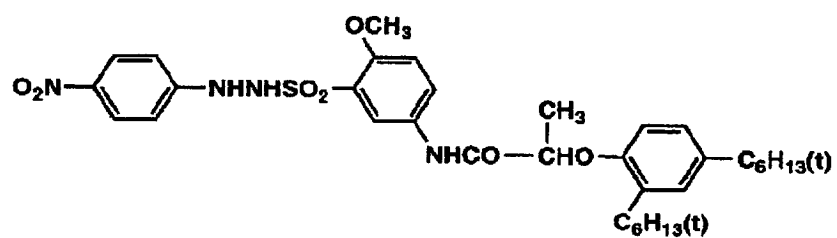
(82)



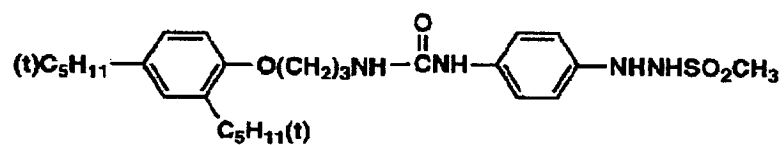
(83)



(84)



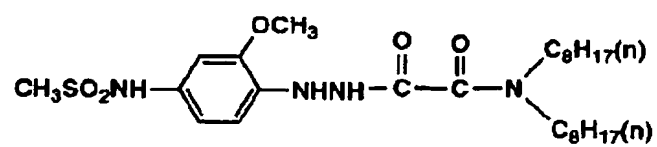
(85)



【0080】

【化37】

(86)



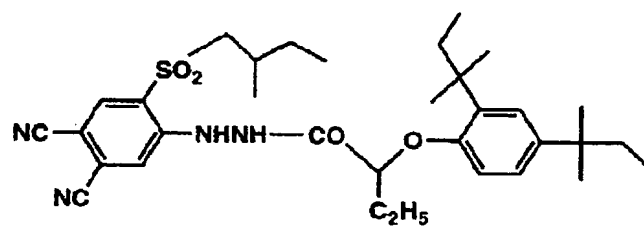
(87)



(88)



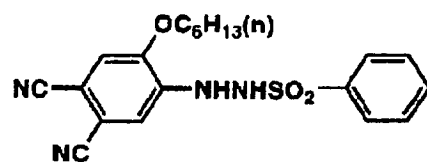
(89)



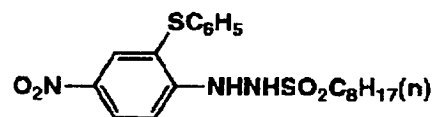
【0081】

【化38】

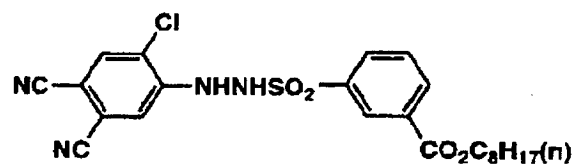
(90)



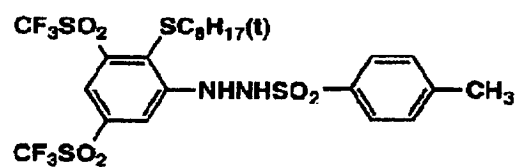
(91)



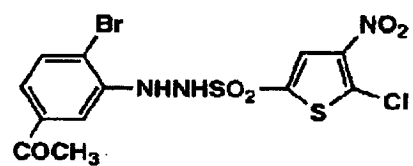
(92)



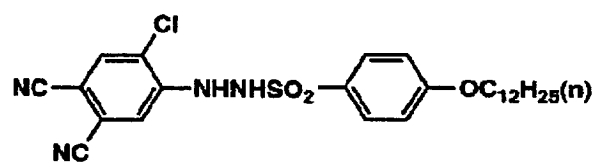
(93)



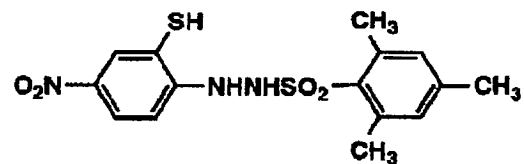
(94)



(95)



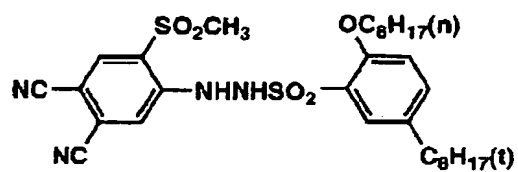
(96)



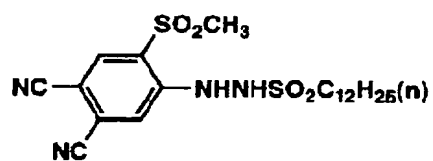
【化39】

【0082】

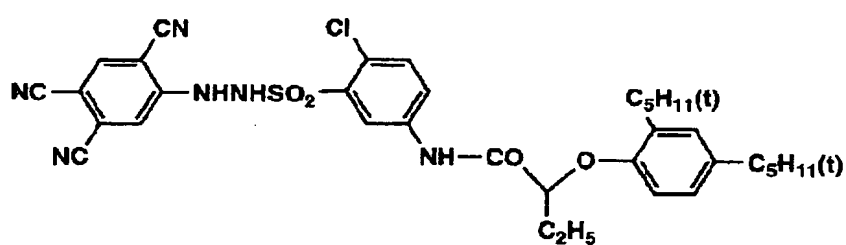
(97)



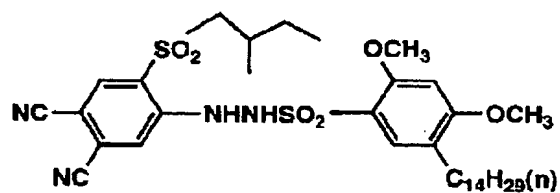
(98)



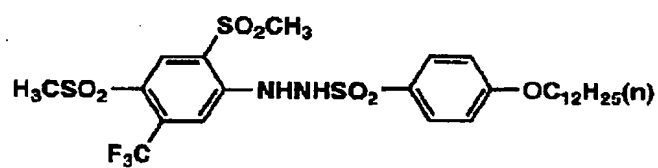
(99)



(100)



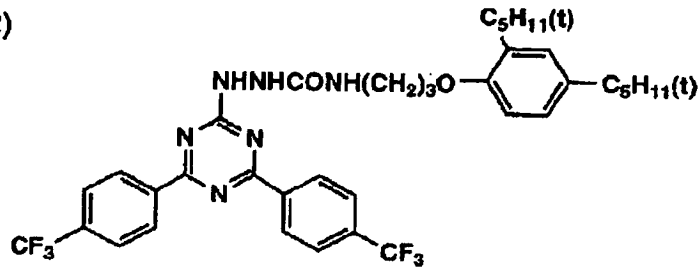
(101)



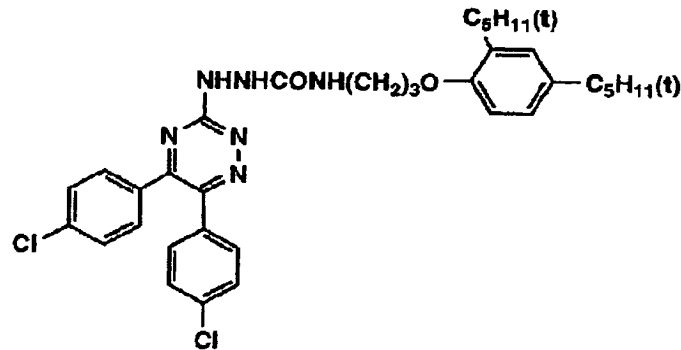
【0083】

【化40】

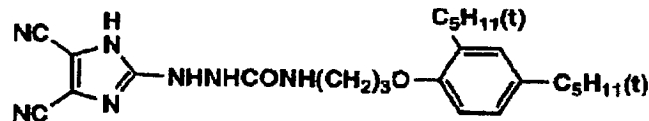
(102)



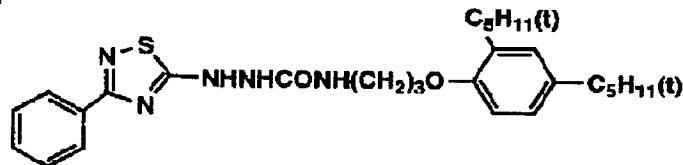
(103)



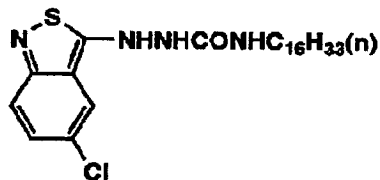
(104)



(105)



(106)



【0084】本発明の発色用還元剤は十分な発色濃度を得るために、発色層1層当たり0.01~10mmol/m²使用することが好ましい。更に、好ましい使用量は0.05~5mmol/m²であり、特に好ましい使用量は0.1~1mmol/m²である。この範囲であると十分な発色濃度が得られる点で好ましい。本発明の発色用還元剤が使用される発色層のカプラーの好ましい使用量は発色用還元剤に対してモル換算で通常0.05~20倍で、更に好ましくは0.1~10倍、特に好ましくは0.2~5倍である。この範囲であると十分な発色濃度が得られる点で好ましい。

【0085】本発明のカラー感光材料は、基本的には支

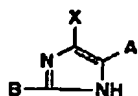
持体に少なくとも1層の親水性コロイド層からなる写真構成層を塗布して成り、この写真構成層のいずれかに感光性ハロゲン化銀、カプラー、発色用還元剤を含有する。本発明のカプラーおよび発色用還元剤は、同一層に添加することが最も代表的な態様であるが、反応可能な状態であれば分割して別層に添加することができる。これらの成分は、感光材料中のハロゲン化銀乳剤層又はその隣接層に添加されることが好ましく、特にハロゲン化銀乳剤層とともに添加することが好ましい。

【0086】次に本発明の一般式(Cp-I)で表されるカプラーについて説明する。

【0087】

【化41】

一般式 (Cp-I)



【0088】一般式 (Cp-I) において、A及びBは各々イミダゾール環に置換可能な基を表す。該置換基としては、置換していてもよいアルキル基（メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、メトキシメチル、トリフルオロメチル基等）、置換していてもよいアリール基（フェニル、3-メトキシフェニル、3-又は4-アシルアミノフェニル、3-又は4-スルホンアミドフェニル基等）、複素環基（ピラゾリル、ピリジル基等）、電子吸引性基（シアノ、エトキシカルボニル、カルバモイル、スルファモイル、ジシアノビニル基等）を表す。A及び

一般式 (Ia)



【0092】一般式 (Ia) において、A及びXは一般式 (Cp-I) のA及びXと、それぞれ同義である。Gは金属と結合可能なキレート化基を表す。該キレート化基は一般式 (Cp-I) で説明したキレート化基と同義である。L1は水素原子又はGに結合可能な置換基を表し、Lはイミダゾール環に置換可能な基を表し、L及びL1が結合して5又は6員環を形成してもよい。Aは好ましくは芳香族炭素環、芳香族複素環又は電子吸引性基である。

【0093】一般式 (Ib) において、B及びXは一般式 (Cp-I) のB及びXと同義であり、Gは一般式

Bの少なくとも一つは金属とキレート可能なキレート化基を有する。該キレート化基としては、非共有原子対を持つ原子（窒素、酸素、硫黄原子等）を含む基（アミノ、イミノ、エーテル、アルコール、チオエーテル、チオール、ピロール、ピリジル、フリル、チオフリル基等）が挙げられる。該キレート化基は、イミダゾール環のいずれかの窒素原子と金属イオンとにより5～6員の金属キレートを形成しうる位置にある。

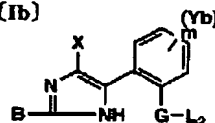
【0089】Xは水素原子又は発色現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱しうる基を表す。

【0090】一般式 (Cp-I) の中で、更に好ましい例として下記一般式 (Ia) 及び一般式 (Ib) が挙げられる。

【0091】

【化42】

一般式 (Ib)



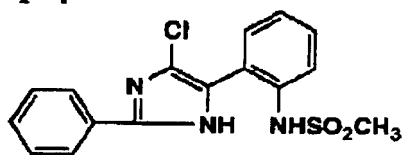
(Ia) のGと同義である。L2は水素原子又はGに結合可能な置換基を表し、Ybはベンゼン環に置換可能な基を表す。mは0～4の整数を表し、mが2以上の時、複数のYbは同一であっても異なってもよい。Bは好ましくは芳香族炭素環、芳香族複素環又は電子吸引性基である。

【0094】以下に代表的な化合物例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

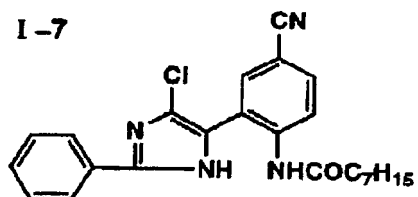
【0095】

【化43】

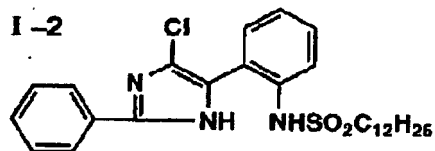
I-1



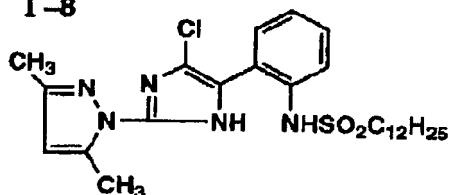
I-7



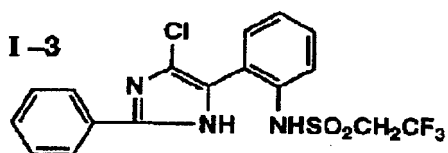
I-2



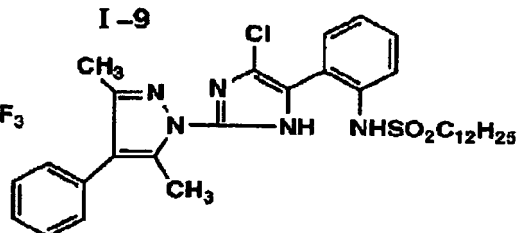
I-8



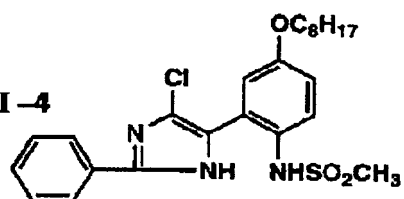
I-3



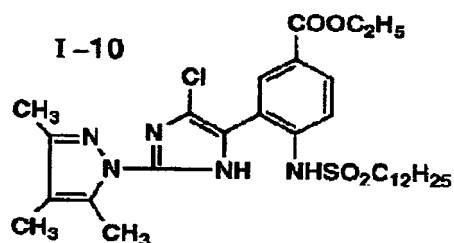
I-9



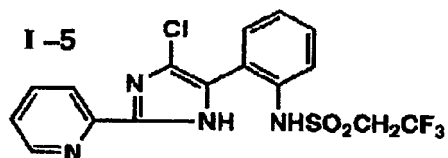
I-4



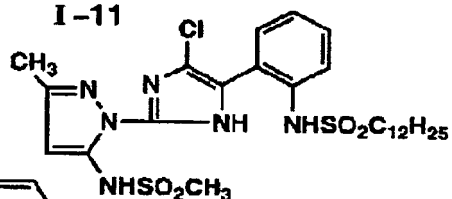
I-10



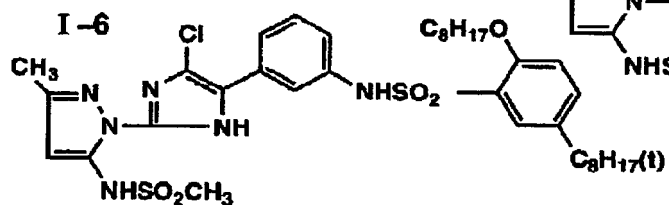
I-5



I-11



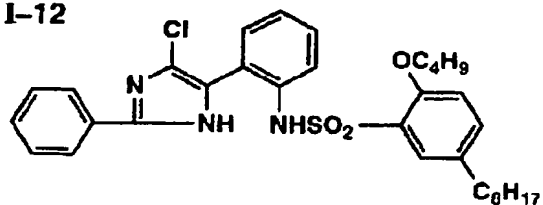
I-6



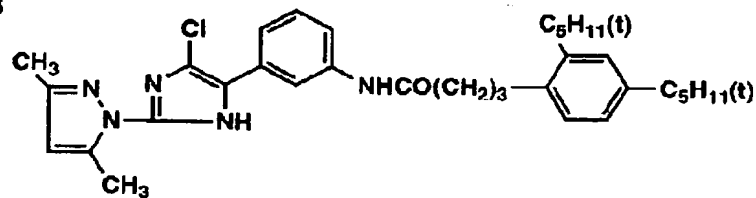
【0096】

【化44】

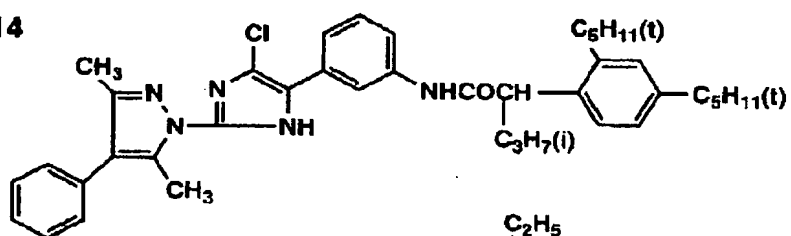
I-12



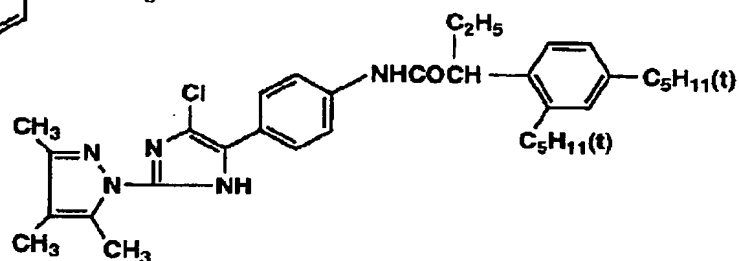
I-13



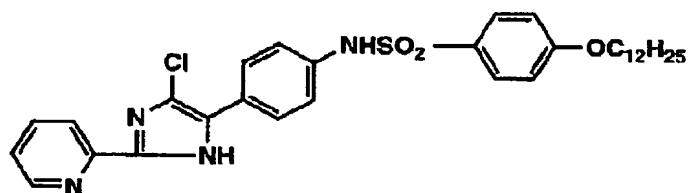
I-14



I-15



I-16



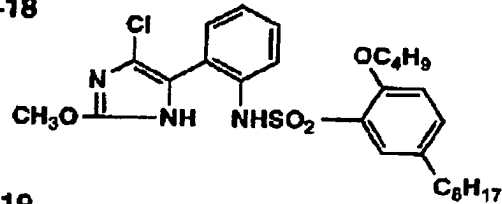
I-17



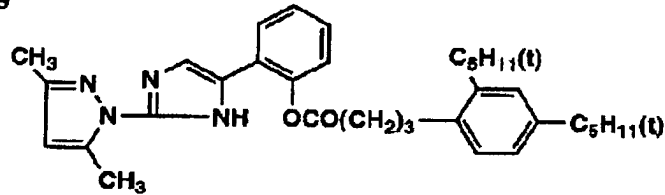
【0097】

【化45】

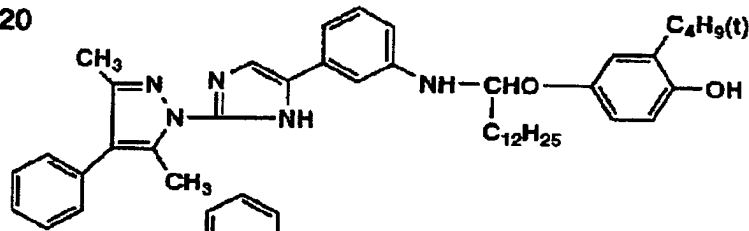
I-18



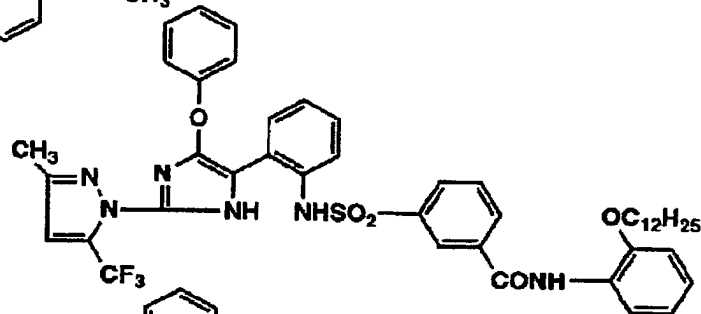
I-19



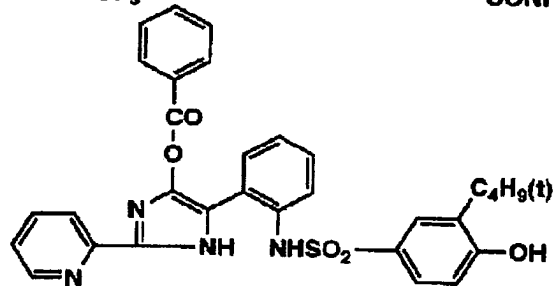
I-20



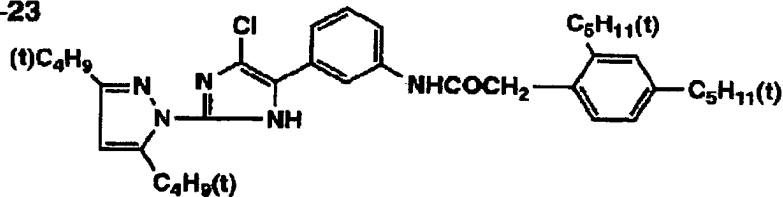
I-21



I-22



I-23

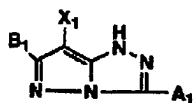


【0098】次に本発明の一般式(Cp-II)で表されるカプラーについて説明する。

【0099】

【化46】

一般式(Cp-II)



【0100】一般式(Cp-II)において、A₁及びB₁は各々ピラゾロトリアゾール環に置換可能な基を表し、

該置換基としては、置換していてもよいアルキル基(メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、メトキシメチル、ベンジル基等)、置換していてもよいアリール基(フェニル、3-メチルフェニル基等)、複素環基(イミダゾリル、ピリジル基等)等が挙げられる。A₁及びB₁の少なくとも一つは金属とキレート可能なキレート化基を有し、該キレート化基としては非共有原子対を持つ原子(窒素、酸素、硫黄原子等)を含む基(アミノ、イミノ、エーテル、アルコール、チオエーテル、チオール、ピロール、ピリジル、フリル、チオフリル基等)が挙げられる。該キレート化基は、ピラゾロトリアゾール

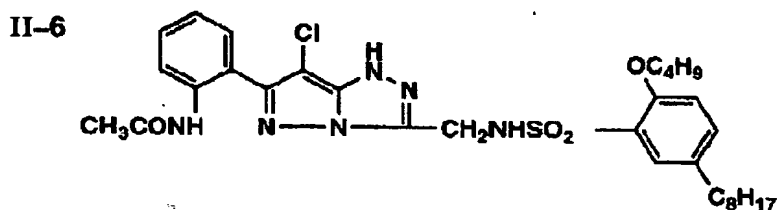
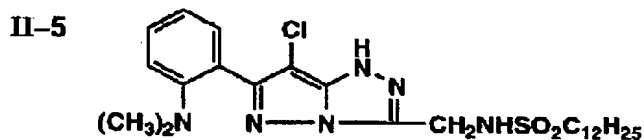
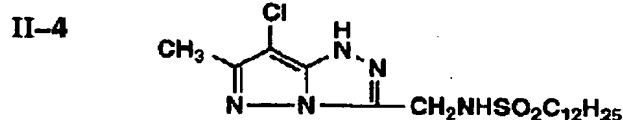
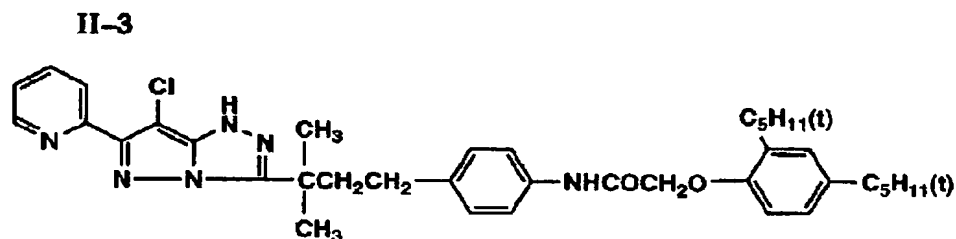
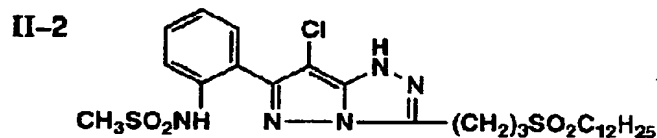
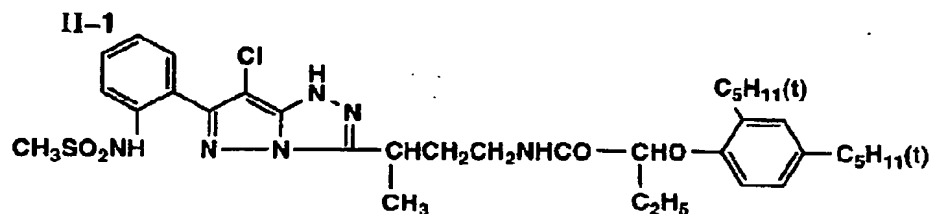
環のいずれかの窒素原子と金属イオンとにより5～6員の金属キレートを形成しうる位置にある。

【0101】X₁は水素原子又は発色用還元剤の酸化体とのカップリング反応により離脱しうる基を表す。

【0102】以下に代表的な化合物例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

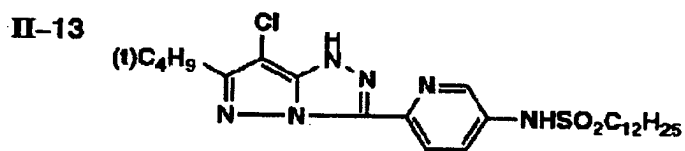
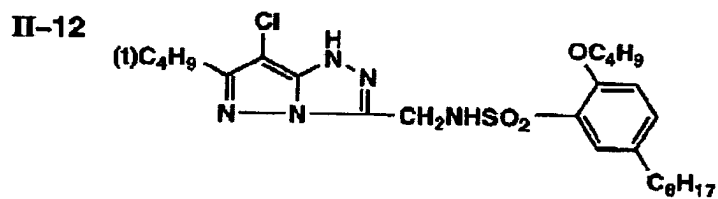
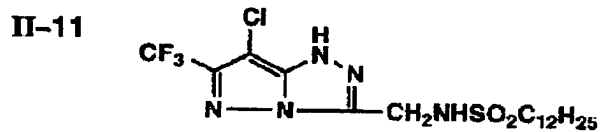
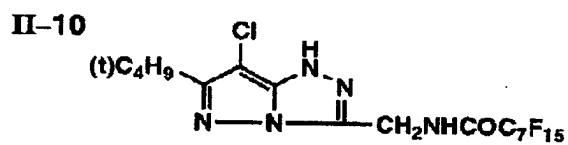
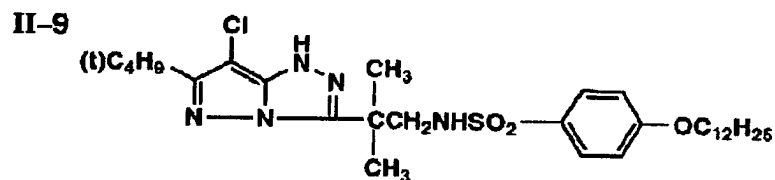
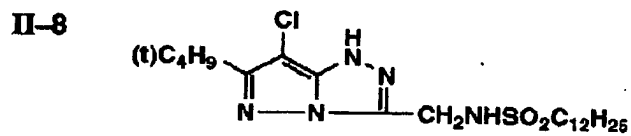
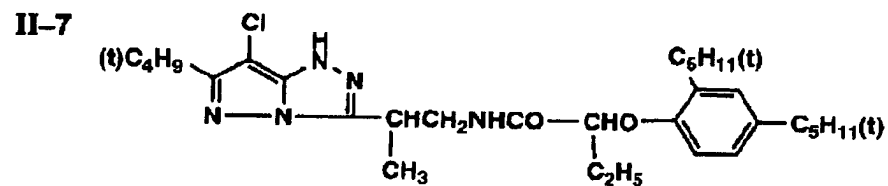
【0103】

【化47】



【0104】

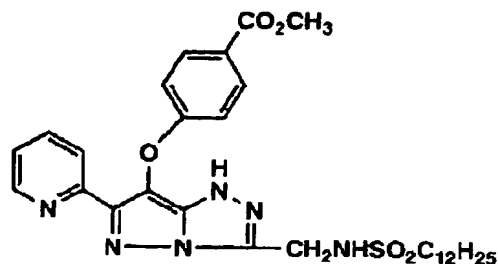
【化48】



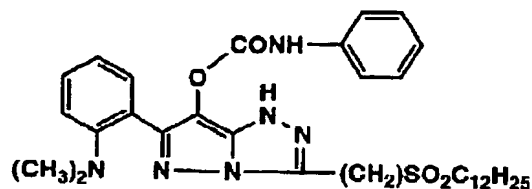
【0105】

【化49】

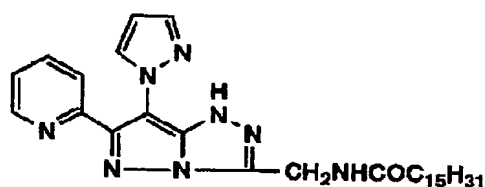
II-14



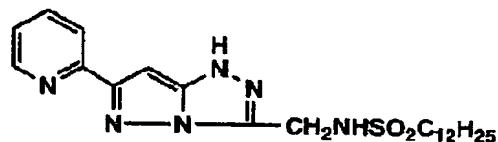
II-15



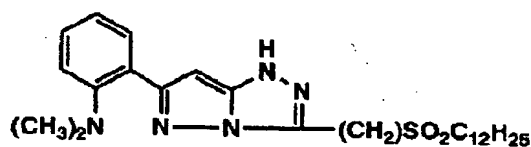
II-16



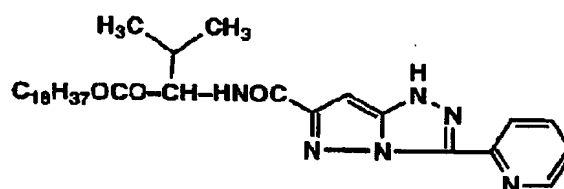
II-17



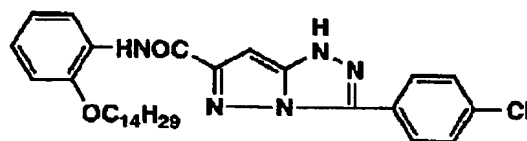
II-18



II-19



II-20

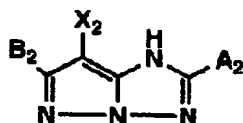


【0106】次に本発明の一般式(Cp-III)で表されるカプラーについて説明する。

【0107】

【化50】

一般式(Cp-III)



【0108】一般式(Cp-III)において、A₂及びB₂は各々ピラゾロトリアゾール環に置換可能な基を表し、該置換基としては、置換していてもよいアルキル基(メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、メトキシメチル、ベンジル基等)、置換していてもよいアリール基(フェニル、2-スルホンアミドフェニル基等)、複素環基(ピラゾリル、ピリジル基等)等が挙げられる。A₂及びB₂の少なくとも一つは金属とキレート可能なキレート化基を有し、該キレート化基としては、非共有原子対を持つ原子(窒素、酸素、硫黄原子等)を含む基(例

えばアミノ、イミノ、エーテル、アルコール、チオエーテル、チオール、ピロール、ピリジル、フリル、チオフリル基等)等が挙げられる。該キレート化基は、ピラゾロトリアゾール環のいずれかの窒素原子と金属イオンとにより5〜6員の金属キレートを形成しうる位置にある。

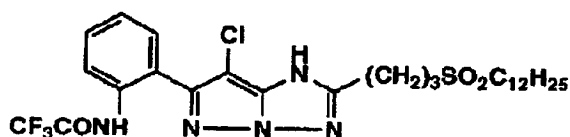
【0109】X₂は水素原子又は発色用還元剤とのカップリング反応により離脱しうる基を表す。

【0110】以下に代表的な化合物例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

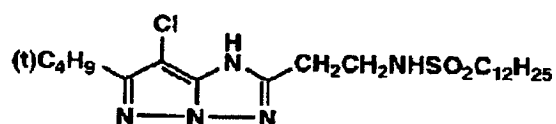
【0111】

【化51】

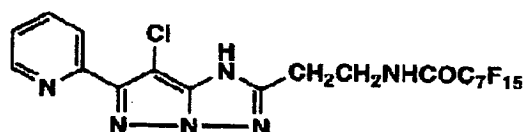
III-1



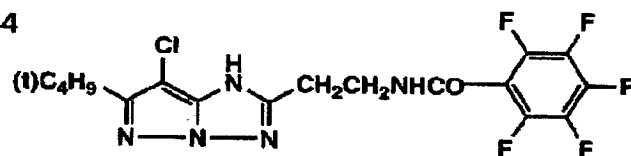
III-2



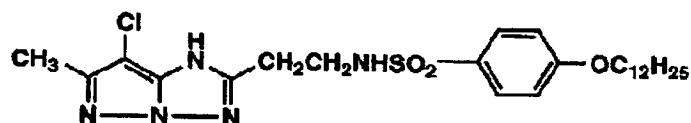
III-3



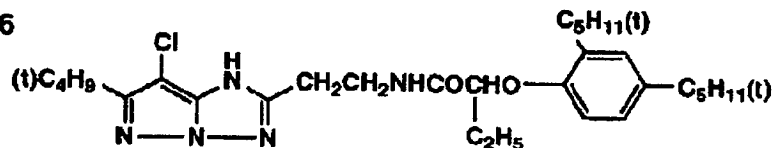
III-4



III-5



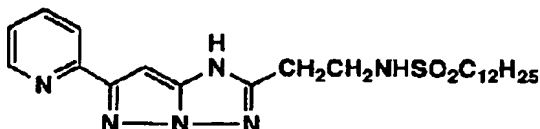
III-6



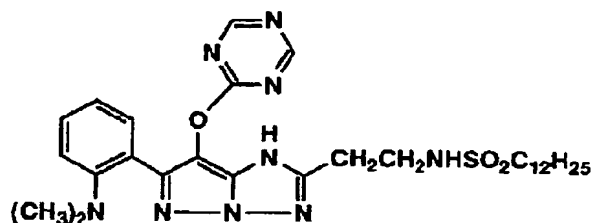
【0112】

【化52】

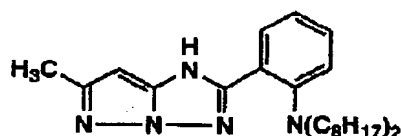
III-7



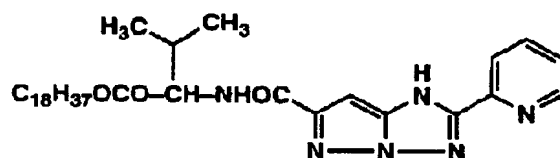
III-8



III-9



III-10

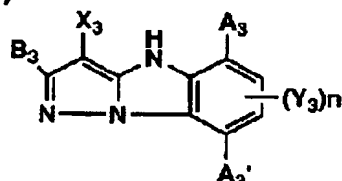


【0113】次に本発明の一般式 (Cp-IV) で表されるカプラーについて説明する。

【0114】

【化53】

一般式(Cp-IV)



【0115】一般式 (Cp-IV) において、 A_3 、 A_3' 及び B_3 はピラゾロベンズイミダゾール環に置換可能な基を表し、該置換基としては、置換していてもよいアルキル基 (メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、メトキシメチル基等)、置換していてもよいアリール基

(フェニル、トリル基等)、複素環基 (ピラゾリル、ビリジリル基等) が好ましい。 A_3 、 A_3' 及び B_3 の少なくとも一つは金属とキレート可能なキレート化基を有し、該キレート化基はピラゾロベンズイミダゾール環のいずれかの窒素原子と金属イオンとにより5~6員の金属キレートを形成しうる位置にある。

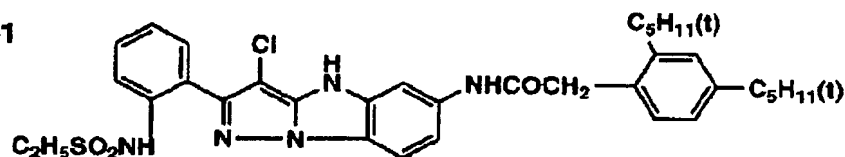
【0116】 X_3 は水素原子又は発色用還元剤の酸化体とのカップリング反応により離脱しうる基を表し、 Y_3 はベンゼン環に置換可能な基を表す。 n は0~2の整数を表し、 n が2の時、2個の Y_3 は同一であっても異なってもよい。

【0117】以下に代表的な化合物例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

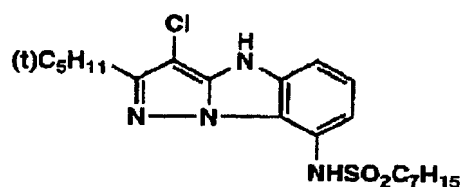
【0118】

【化54】

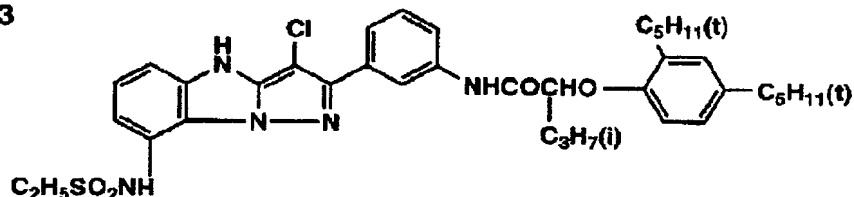
IV-1



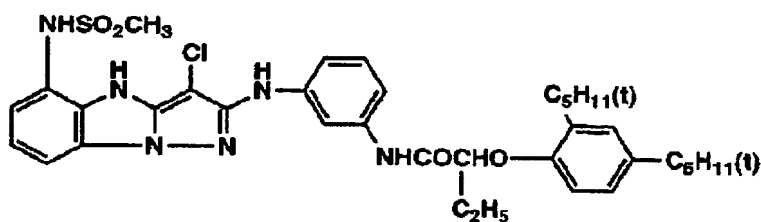
IV-2



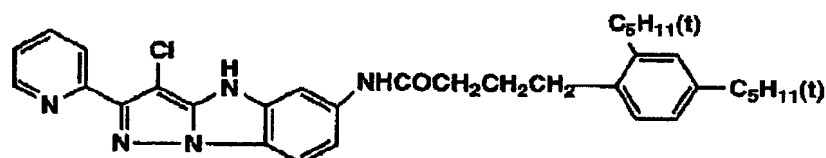
IV-3



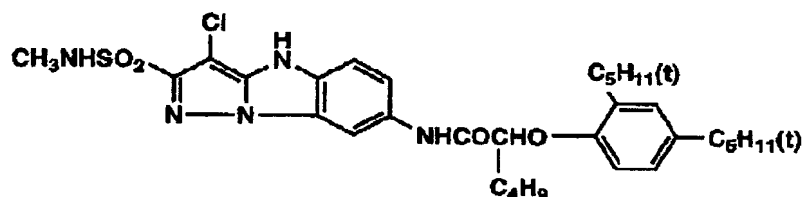
IV-4



IV-5



IV-6

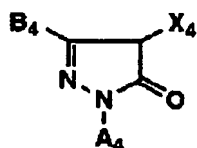


【0119】次に本発明の一般式(Cp-V)で表されるカプラーについて説明する。

【0120】

【化55】

一般式(Cp-V)



【0121】式中、A₄及びB₄は各々ピラゾロン環に置

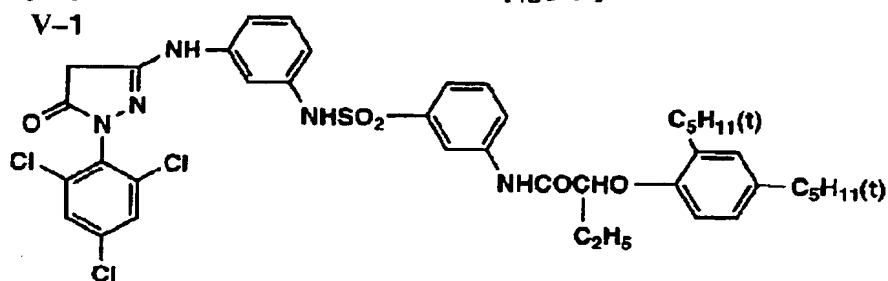
換可能な基を表し、該置換基としては、置換していてもよいアルキル基(メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、メトキシメチル基等)、置換していてもよいアリール基(フェニル、2,4,6-トリクロロフェニル基等)、複素環基(ピラゾリル、ピリジル基等)等が好ましい。A₄及びB₄の少なくとも一つは金属とキレート可能なキレート化基を有し、該キレート化基はピラゾロン環のいずれかの窒素原子又は酸素原子と金属イオンとにより5~6員の金属キレートを形成しうる位置にある。

【0122】X₄は水素原子又は発色用還元剤とのカップリング反応により離脱しうる基を表す。

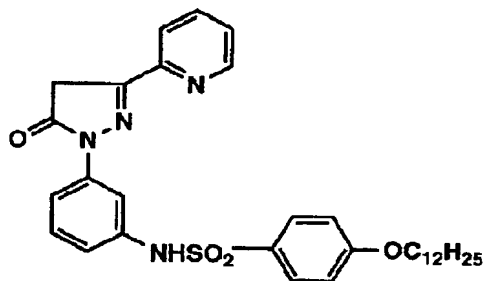
【0123】以下に代表的な化合物例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0124】

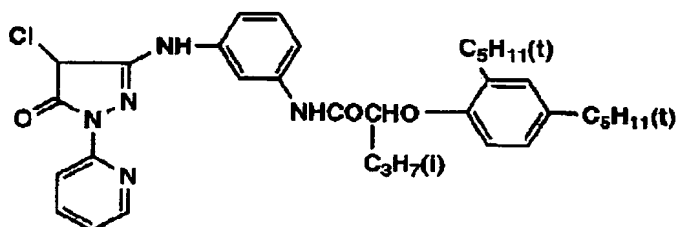
【化56】



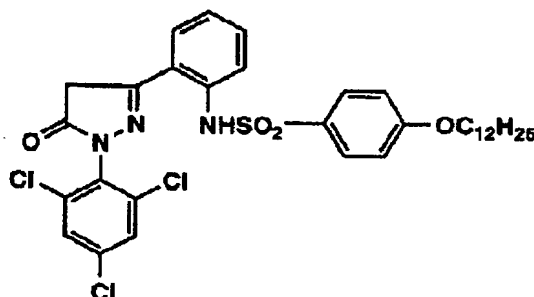
V-2



V-3



V-4

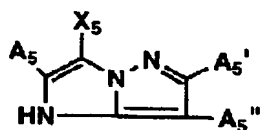


【0125】次に本発明の一般式(Cp-VI)で表されるカプラーについて説明する。

【0126】

【化57】

一般式(Cp-VI)



【0127】一般式(Cp-VI)において、A₅、A₅'及びA₅''は各々ピラゾロイミダゾール環に置換可能な

基を表し、A₅、A₅'及びA₅''の少なくとも一つは金属とキレート可能なキレート化基を有し、該キレート化基はピラゾロイミダゾール環のいずれかの窒素原子と金属イオンとにより5～6員の金属キレートを形成しうる位置にある。

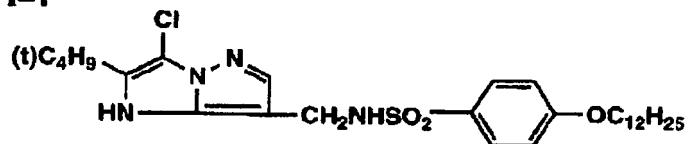
【0128】X₅は水素原子又は発色現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱しうる基を表す。

【0129】以下に代表的な化合物例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

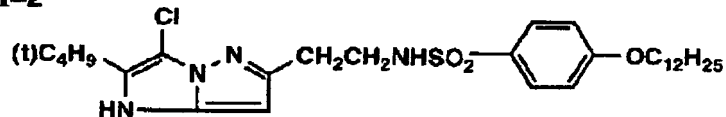
【0130】

【化58】

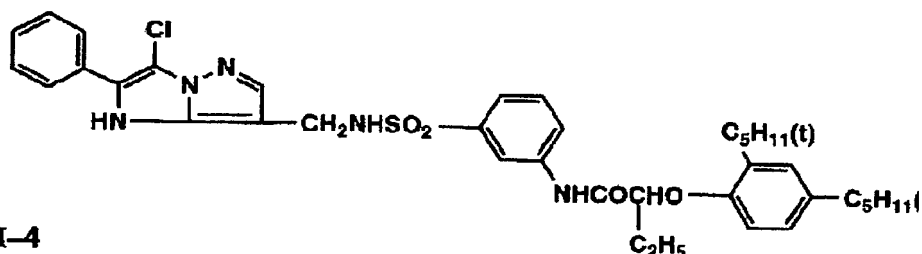
VI-1



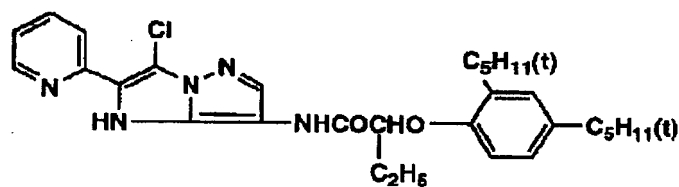
VI-2



VI-3



VI-4

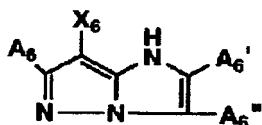


【0131】次に本発明の一般式(Cp-VII)で表されるカプラーについて説明する。

【0132】

【化59】

一般式(Cp-VII)



【0133】式中、A₆、A₆' 及び A₆'' は各々ピラゾ

ロイミダゾール環に置換可能な基を表し、A₆、A₆' 及び A₆'' の少なくとも一つは金属とキレート可能なキレート化基を有し、該キレート化基はピラゾロイミダゾール環のいずれかの窒素原子と金属イオンとにより5~6員の金属キレートを形成しうる位置にある。

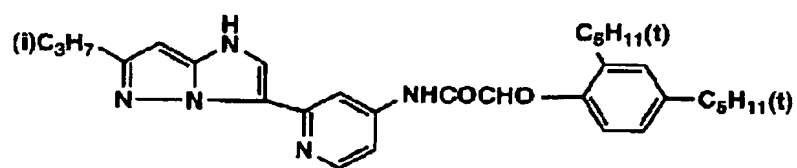
【0134】X₆は水素原子又は発色用還元剤とのカップリング反応により離脱しうる基を表す。

【0135】以下に代表的な化合物例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

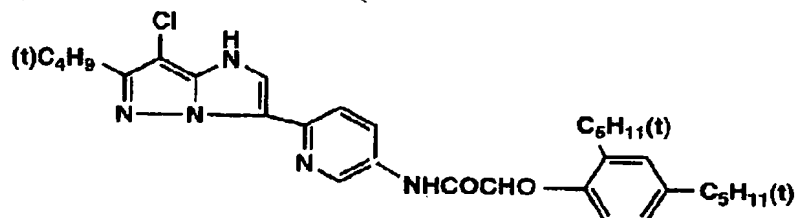
【0136】

【化60】

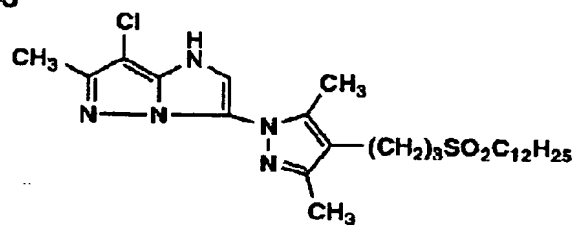
VII-1



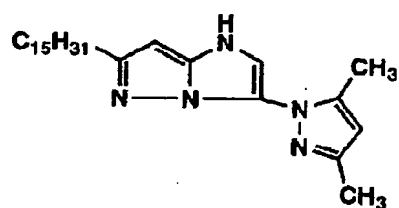
VII-2



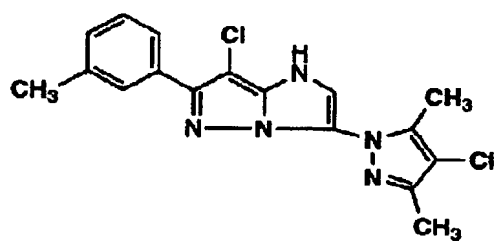
VII-3



VII-4



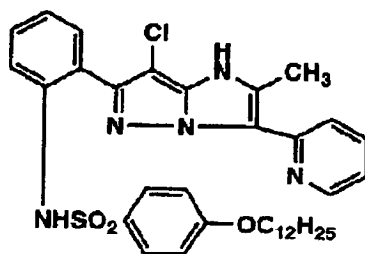
VII-5



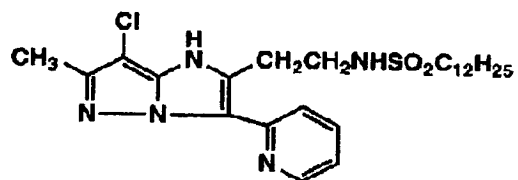
【0137】

【化61】

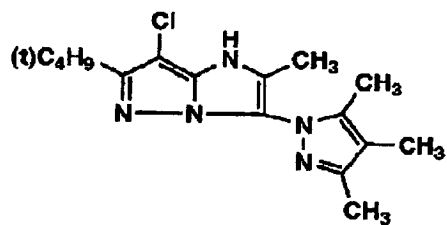
VII-6



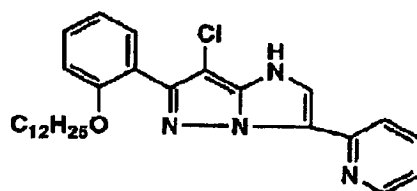
VII-7



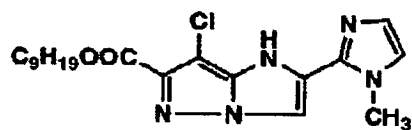
VII-8



VII-9



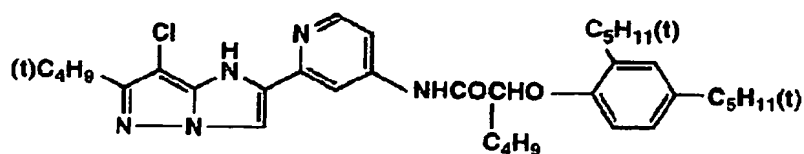
VII-10



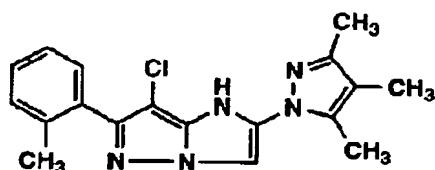
【0138】

【化62】

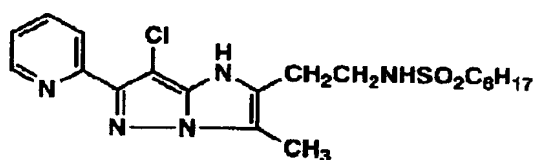
VII-11



VII-12



VII-13



【0139】これら本発明の上記カプラーは、公知の合成法に従って得ることが出来る。以下に代表的な文献を挙げる。

【0140】一般式(Cp-I)：特開昭63-226653号、特開平2-155693号、同1-110565号、同2-668号、同2-28264号、同2-53865号、同2-53866号、欧州特許436,736号等、

一般式(Cp-II)及び一般式(Cp-III)：英国特許1,252,418号、特開昭64-63194号、特開平2-208094号、同3-205189号、同2-265791号、同2-310087号、同2-53866号等、

一般式(Cp-IV)：特開平4-91987号等、

一般式(Cp-V)：特開昭63-205288号、特開平3-226750号、英国特許1,183,515

号等、

一般式(Cp-VI)：特開平4-190348号等

一般式(Cp-VII)：特開昭63-113077号、特開平3-275767号、同4-13774号、同4-89287号等

本発明のカプラーは、カプラーのみで金属イオンとキレート形成することが可能であり、キレート化により最大吸収波長が5nm以上移動すれば効果が見られる。以下に、代表的なカプラーのメタノール又はアセトン中での最大吸収波長及び金属イオンとキレート化した時の最大吸収波長の差を示す。測定はカプラー1gを1000ccのメタノール又はアセトンに溶解し、加えたカプラーと当モルの金属イオン供給化合物を添加して測定した。

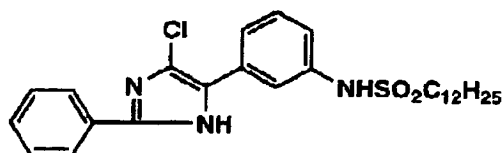
【0141】

カプラー	金属イオン 供給化合物	キレート前後の 波長差(nm)	溶 媒
I-8	MS-8	46	MeOH
I-8	MS-10	49	MeOH
I-8	MS-5	43	MeOH
I-13	MS-8	6	(Me) ₂ CO
I-13	MS-1	56	(Me) ₂ CO
II-13	MS-8	59	(Me) ₂ CO
II-13	MS-12	69	(Me) ₂ CO
比較-a	MS-8	0	(Me) ₂ CO
比較-b	MS-8	1	(Me) ₂ CO

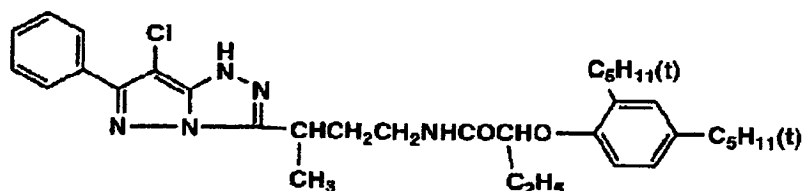
【0142】

【化63】

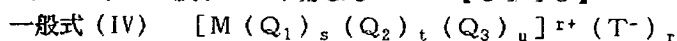
比較-a



比較-b

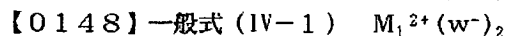


【0143】本発明において、金属キレート色素を形成するために使用できる金属イオン含有化合物としては、金属イオンの無機又は有機の塩及び金属錯体が挙げられ、中でも有機酸の塩及び錯体が好ましい。金属としては、周期律表の第I～VIII族に属する1価及び多価の金属が挙げられるが、中でもAl、Co、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Mo、Ni、Sn、Ti及びZnが好ましく、特にNi、Cu、Cr、Co及びZnが好まし



式中、Mは金属イオン、好ましくは Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} を表す。 Q_1 、 Q_2 及び Q_3 は、各々Mで表される金属イオンと配位結合可能な配位化合物を表し、互いに同じであっても異なってもよい。これらの配位化合物としては、例えばキレート科学(5)(南江堂)に記載されている配位化合物から選択することができる。 T^- は有機アニオン基を表し、具体的にはテトラフェニル硼素アニオンやアルキルベンゼンスルホン酸アニオン等が挙げることができる。 s 、 t 及び u は各々独立に0～3の整数を表すが、これらは前記一般式(IV)で表される錯体が4座配位か、6座配位かによって決定されるか、あるいは Q_1 、 Q_2 及び Q_3 の配位子の数によって決定される。 r は1又は2を表す。

【0147】一般式(IV)で表される錯体の内、一般式(IV-1)(p 、 q 、 $r=0$ の場合)が更に好ましい。



式中、 M_1^{2+} は2価の遷移金属イオンを表し、 w^- は2価の金属イオンと錯体を形成することができる下記一般式(IV-2)で表される配位化合物を表す。

い。

【0144】金属イオン含有化合物の具体例としては、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Co^{2+} 及び Zn^{2+} と酢酸やステアリン酸等の脂肪酸の塩、あるいは安息香酸、サルチル酸等の芳香族カルボン酸の塩等が挙げられる。

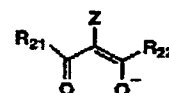
【0145】又、下記一般式(IV)で表される錯体は特に好ましく用いることができる。

【0146】

【0149】

【化64】

一般式 (IV-2)



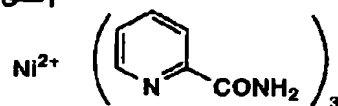
【0150】一般式(IV-2)において、Zはアルキル基、アリール基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子又は水素原子を表す。 R_{21} 及び R_{22} は各々アルキル基又はアリール基を表し、同じでも異なってもよく、 R_{21} とZ又は R_{22} とZが結合して環を形成してもよいが、Zが水素原子の時、 R_{21} 及び R_{22} が共にメチル基であることはない。

【0151】以下に代表的な化合物例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

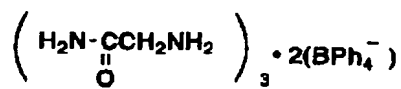
【0152】

【化65】

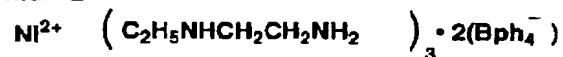
MS-1



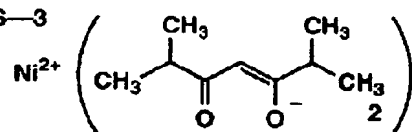
MS-9



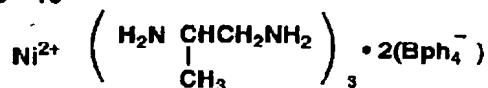
MS-2



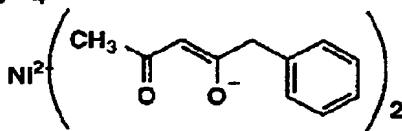
MS-3



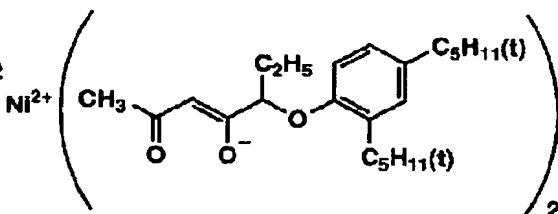
MS-10



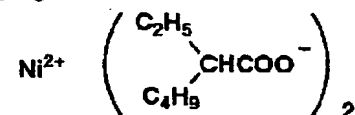
MS-4



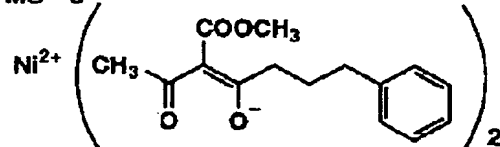
MS-11



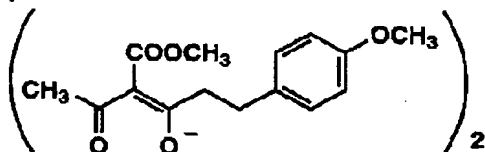
MS-5



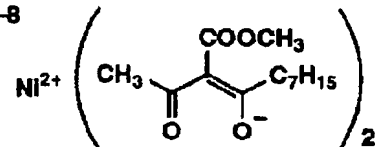
MS-6



MS-7



MS-8



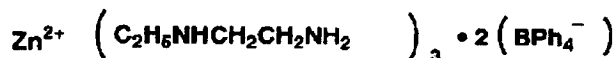
【0153】

【化66】

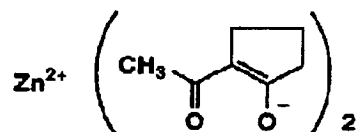
MS—12



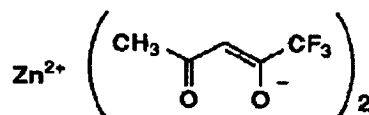
MS—13



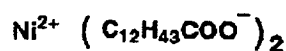
MS—14



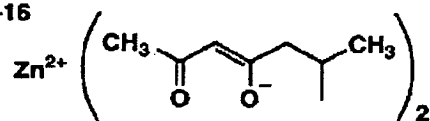
MS—15



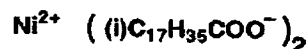
MS—20



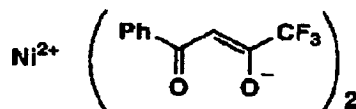
MS—16



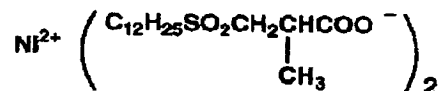
MS—21



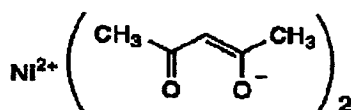
MS—17



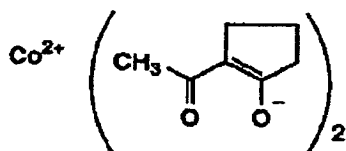
MS—22



MS—18



MS—19



【0154】金属キレート画像を形成するための1形態は、金属イオン化合物を含有する溶液で処理を行うことである。この溶液は、発色現像液そのものであってもよく、引き続いて用いられる処理溶液、例えばアルカリ性定着液、又は独立した金属キレート化溶液であってもよい。金属キレート化はpH5.0～12.0で通常の処理温度で実施することができる。

【0155】金属イオン含有化合物を処理液に添加する場合、処理溶液、例えば定着液に簡単に溶解するような該化合物を選ぶことができる。金属イオン含有化合物は0.1～120g/リットル、好ましくは1～30g/リットルの濃度で用いられる。

【0156】現像の後に、銀及びハロゲン化銀を除去す

るための漂白、定着又は漂白・定着、洗浄及び乾燥の通常の工程を引き続いて実施するが、現像の間もしくは現像に続くプロセスの任意の時点で金属キレート化を行うことができる。

【0157】本発明のカプラーは、通常ハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-3} ～1モル、好ましくは 1×10^{-2} ～ 8×10^{-1} モルの範囲で用いることができる。

【0158】又、本発明のカプラーは、他の種類のシアンカプラー及びマゼンタカプラーと併用することもできる。

【0159】本発明のカプラーには、通常の色素形成カプラーにおいて用いられる方法及び技術が同様に適用される。

【0160】本発明のカプラーは、如何なる発色法によるカラー感光材料用素材としても用いることができるが、具体的には外式発色法及び内式発色法が挙げられる。

【0161】外式発色法として用いられる場合、本発明のカプラーをアルカリ水溶液又は有機溶媒（アルコール等）に溶解して、現像処理液中に添加し使用することができる。

【0162】本発明のカプラーを内式発色法によるカラー感光材料用素材として用いる場合、本発明のカプラーの少なくとも1種を感光材料中に含有させて使用する。典型的には、カプラーをハロゲン化銀乳剤に配合し、この乳剤を支持体上に塗布して感光材料を形成する方法が好ましく用いられる。

【0163】本発明のカプラーは、例えばカラーのネガ及びポジフィルム並びにカラー印画紙などのカラー感光材料に用いられる。

【0164】このカラー印画紙を初めとする感光材料は、単色用のものでも多色用のものでもよい。多色用感光材料はスペクトルの3原色領域のそれぞれに感光性を有する色素画像形成構成単位を有する。各構成単位は、スペクトルのある一定領域に対して感光性を有する単層又は多層乳剤層から構成することができる。画像形成構成単位の層を含めて感光材料の構成層は、当業界で知られているように種々の順序で配列することができる。

【0165】典型的な多色用感光材料は、シアンカプラーを含有する少なくとも一つの赤感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるシアン色素画像形成構成単位、マゼンタカプラーを含有する少なくとも一つの緑感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるマゼンタ色素画像形成構成単位（シアンカプラー又は／及びマゼンタカプラーの少なくとも一つは本発明のカプラーである）、イエローカプラーを含有する少なくとも一つの青感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるイエロー色素画像形成構成単位を支持体上に担持させたものからなる。

【0166】感光材料は、必要に応じて追加の層、例えば金属イオン含有化合物含有層、フィルター層、中間層、保護層、下塗層等を有することができる。

【0167】本発明のカプラーを用いる場合には、金属イオン含有化合物はカプラーと同層に添加しても、別層に添加してもよく、又、処理液に添加してもよい。又、本発明の金属キレートカプラーを用いた場合には、金属イオン含有化合物と接触させる必要はないが、金属イオン含有化合物を添加した処理液で処理してもよい。

【0168】本発明の発色用還元剤及び本発明のカプラーをハロゲン化銀乳剤に含有させるには、従来公知の方法に従えばよい。例えばトリクレジルホスフェート、ジブチルフタレート等の沸点が175℃以上の高沸点有機溶媒又は酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル等の低沸点溶媒の、それぞれ単独に、又は必要に応じて、それらの混

合液にカプラーを単独で又は併用して溶解した後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し、次に高速回転ミキサー又はコロイドミルで乳化した後、ハロゲン化銀に添加して本発明に使用するハロゲン化銀乳剤を調製できる。

【0169】本発明のカプラーを用いた感光材料に好ましく用いられるハロゲン化銀組成としては、塩化銀、塩臭化銀又は塩沃臭化銀がある。又、更に、塩化銀と臭化銀の混合物等の組合せ混合物であってもよい。ハロゲン化銀乳剤がカラー用印画紙に用いられる場合には、特に速い現像性が求められるので、ハロゲン化銀のハロゲン組成として塩素原子を含むことが好ましく、少なくとも1%の塩化銀を含有する塩化銀、塩臭化銀又は塩沃臭化銀であることが特に好ましい。

【0170】ハロゲン化銀乳剤は常法により化学増感される。又、所望の波長域に光学的に増感できる。

【0171】ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中、又は現像処理中のカブリの防止、及び／又は写真性能を安定に保つことを目的として、写真業界においてカブリ防止剤又は安定剤として知られている化合物を加えることができる。

【0172】本発明のカプラーを用いたカラー感光材料には、通常、感光材料に用いられる色カブリ防止剤、色素画像安定化剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、マット剤、界面活性剤等を用いることができる。これらについては、例えばリサーチ・ディスクロージャ（Research Disclosure）176巻、22～31頁（1978年12月）の記載を参考にすることができる。

【0173】本発明のカラー感光材料は当業界公知の発色現像処理を行うことにより画像を形成することができる。又、感光材料の親水性コロイド層中に、発色現像主薬そのもの、あるいはそのプレカーサーを含有させ、アルカリ性の活性化浴により処理することもできる。

【0174】カラー感光材料は、発色現像後、漂白処理、定着処理を施される。漂白処理は定着処理と同時に進めてもよい。定着処理後は、通常は水洗処理が行われる。又、水洗処理の代替として安定化処理を行ってもよいし、両者を併用してもよい。

【0175】金属キレート画像を形成するための他の形態は、金属イオン化合物を感光材料中に添加することである。添加する層はカプラーと同一層でも隣接する層でもよい。金属イオン化合物は水溶性でも油溶性でも構わないが、カプラーが油溶性の場合は金属イオン化合物も油溶性であることが好ましく、カプラーと同様に高沸点溶剤に溶解して添加することができる。該感光材料を発色現像処理する場合、更に金属イオンと接触させるための処理を加えてもよい。

【0176】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明す

るが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0177】実施例1

坪量180g/m²の紙ハルプの両面に高密度ポリエチレンをラミネートし、紙支持体を作製した。但し、乳剤層を塗布する側には、表面処理を施したアナターゼ型酸化チタンを15重量%の含有量で分散して含む熔融ポリエチレンをラミネートし、反射支持体を作製した。この反射支持体をコロナ放電処理した後、ゼラチン下塗層を設け、更に以下に示す構成の各層を塗設し、ハロゲン化銀写真感光材料を作製した。塗布液は下記の如く調製した。

【0178】第1層塗布液

イエローカブラー(Y-1)5.68g、発色用還元剤(36)6.68g、高沸点有機溶媒(DBP)3.3g及び高沸点有機溶媒(DNP)1.67gに酢酸エチル60mlを加え溶解し、この溶液を20%界面活性

剤(SU-1)7mlを含有する10%ゼラチン水溶液220mlに超音波ホモジナイザーを用いて乳化分散させてイエローカブラー分散液を作製した。この分散液を下記条件にて作製した青感性ハロゲン化銀乳剤と混合し第1層塗布液を調製した。

【0179】第2層～第7層塗布液も上記第1層塗布液と同様に表1及び表2の塗布量になるように各塗布液を調製した。

【0180】又、硬膜剤として(H-1)、(H-2)を添加した。塗布助剤としては、界面活性剤(SU-2)、(SU-3)を添加し、表面張力を調整した。又、各層にF-1を全量が0.04g/m²となるように添加した。

【0181】

【表1】

層	構成	添加量 (g/m ²)
第7層 (保護層)	ゼラチン	1.00
	DIDP	0.002
	DBP	0.002
	二酸化珪素	0.003
第6層 (紫外線 吸収層)	ゼラチン	0.40
	イラジエーション防止染料(AI-1)	0.01
	紫外線吸収剤(UV-1)	0.12
	紫外線吸収剤(UV-2)	0.04
	紫外線吸収剤(UV-3)	0.16
	ステイン防止剤(HQ-5)	0.04
第5層 (赤感層)	PVP	0.03
	ゼラチン	1.30
	赤感光性ハロゲン化銀乳剤	0.21
	シアンカブラー(C-1)	0.21
	発色用還元剤(36)	0.20
	DBP	0.10
第4層 (紫外線 吸収層)	DOP	0.20
	ゼラチン	0.94
	紫外線吸収剤(UV-1)	0.28
	紫外線吸収剤(UV-2)	0.09
	紫外線吸収剤(UV-3)	0.38
	イラジエーション防止染料(AI-1)	0.02
	ステイン防止剤(HQ-5)	0.10
	DPhP(微粒子固体分散状態)	0.02

【0182】

【表2】

層	構成	添加量 (g/m ²)
第3層 (緑感層)	ゼラチン	1.30
	イラジエーション防止染料(AI-2)	0.01
	緑感光性ハロゲン化銀乳剤	0.14
	マゼンタカプラー(M-1)	0.20
	発色用還元剤(36)	0.12
	DIDP	0.13
	DBP	0.13
第2層 (中間層)	ゼラチン	1.20
	イラジエーション防止染料(AI-3)	0.01
	ステイン防止剤(HQ-2)	0.03
	ステイン防止剤(HQ-3)	0.03
	ステイン防止剤(HQ-4)	0.05
	ステイン防止剤(HQ-5)	0.23
	DIDP	0.04
	DBP	0.02
	DPhP(微粒子固体分散状態)	0.03
	蛍光増白剤(W-1)	0.10
第1層 (青感層)	ゼラチン	1.20
	青感光性ハロゲン化銀乳剤	0.26
	イエローカプラー(Y-1)	0.17
	発色用還元剤(36)	0.20
	DBP	0.10
	DNP	0.05
支持体	ポリエチレンラミネート紙(微量の着色剤含有)	

ハロゲン化銀乳剤の添加量は、銀に換算して示した。

【0183】SU-1: トリーi-プロピルナフタレン
スルホン酸ナトリウム

SU-2: スルホ琥珀酸ジ(2-エチルヘキシル)・ナ
トリウム塩

SU-3: スルホ琥珀酸ジ(2, 2, 3, 3, 4, 4,
5, 5-オクタフルオロベンチル)・ナトリウム塩

DBP: ジブチルフタレート

DNP: ジノニルフタレート

DOP: ジオクチルフタレート

DIDP: ジーi-デシルフタレート

DPhP: 1, 5-ジフェニル-3-ピラゾリドン

PVP: ポリビニルピロリドン

H-1: テトラキス(ビニルスルホニルメチル)メタン

H-2: 2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリ
アジン・ナトリウム

HQ-1: 2, 5-ジ-tert-オクチルヒドロキノ
ン

HQ-2: 2, 5-ジ-sec-ドデシルヒドロキノ
ン

HQ-3: 2, 5-ジ-sec-テトラデシルヒドロ
キノン

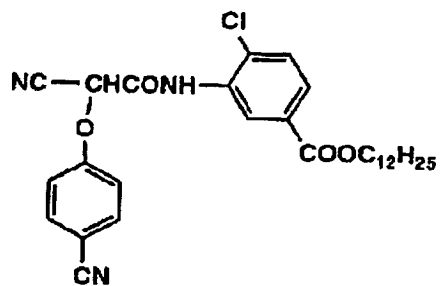
HQ-4: 2-sec-ドデシル-5-sec-テトラ
デシルヒドロキノン

HQ-5: 2, 5-ジ[(1, 1-ジメチル-4-ヘキ
シルオキシカルボニル)ブチル]ヒドロキノ
ン

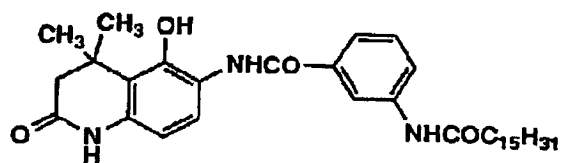
【0184】

【化67】

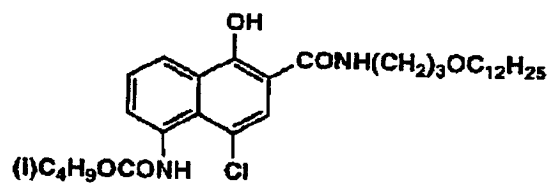
Y-1



M-1



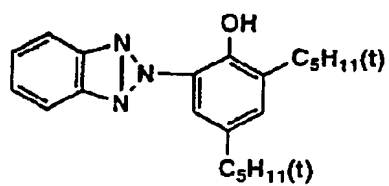
C-1



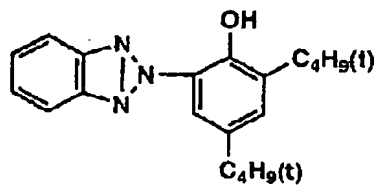
【0185】

【化68】

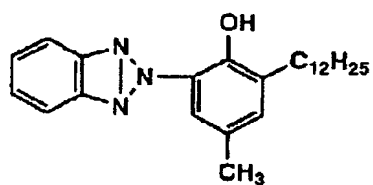
UV-1



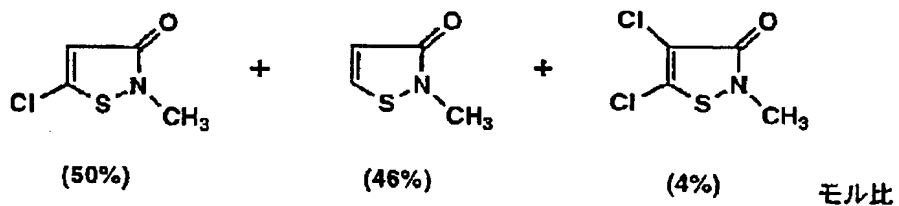
UV-2



UV-3



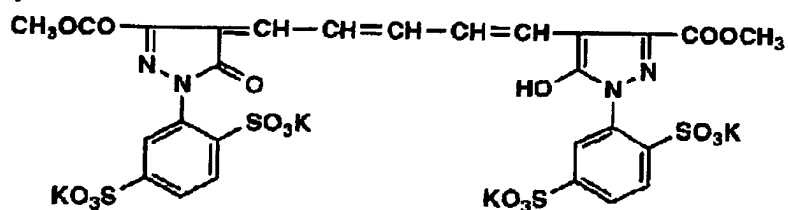
F-1



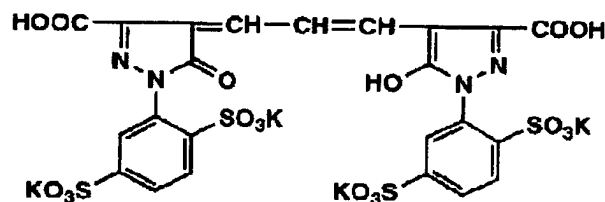
【0186】

【化69】

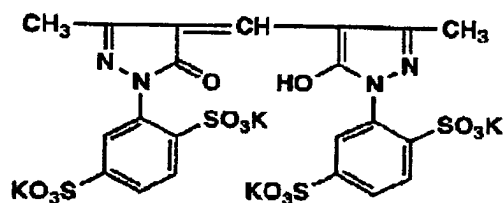
AI-1



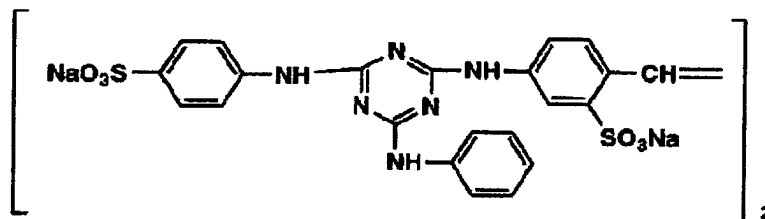
AI-2



AI-3



W-1



【0187】(青感性ハロゲン化銀乳剤の調製) 40℃に保温した2%ゼラチン水溶液1リットル中に下記(A液)及び(B液)をpAg=7.3、pH=3.0に制御しつつ30分かけて同時添加し、更に下記(C液)及び(D液)をpAg=8.0、pH=5.5に制御しつ

つ180分かけて同時添加した。この時、pAgの制御は特開昭59-45437号記載の方法により行い、pHの制御は硫酸又は水酸化ナトリウム水溶液を用いて行った。

【0188】

(A液)

塩化ナトリウム

3.42 g

臭化カリウム

0.03 g

水を加えて

200 ml

(B液)

硝酸銀

10 g

水を加えて

200 ml

(C液)

塩化ナトリウム

102.7 g

K_2IrCl_6	4×10^{-8} モル/モルAg
$K_4Fe(CN)_6$	2×10^{-5} モル/モルAg
臭化カリウム	1.0g
水を加えて	600ml
(D液)	
硝酸銀	300g
水を加えて	600ml

添加終了後、花王アトラス社製デモールNの5%水溶液と硫酸マグネシウムの20%水溶液を用いて脱塩を行った後、ゼラチン水溶液と混合して平均粒径0.71 μ m、粒径分布の変動係数0.07、塩化銀含有率99.5モル%の単分散立方体乳剤EMP-1を得た。

【0189】次に、(A液)と(B液)の添加時間及び(C液)と(D液)の添加時間を変更した以外はEMP-1と同様にして平均粒径0.64 μ m、変動係数0.

チオ硫酸ナトリウム
塩化金酸
安定剤 STAB-1
安定剤 STAB-2
安定剤 STAB-3
増感色素 BS-1
増感色素 BS-2

(緑感性ハロゲン化銀乳剤の調製)(A液)と(B液)の添加時間及び(C液)と(D液)の添加時間を変更する以外はEMP-1と同様にして平均粒径0.40 μ m、変動係数0.08、塩化銀含有率99.5%の単分散立方体乳剤EMP-2を得た。

【0192】次に、平均粒径0.50 μ m、変動係数0.08、塩化銀含有率99.5%の単分散立方体乳剤

チオ硫酸ナトリウム
塩化金酸
安定剤 STAB-1
安定剤 STAB-2
安定剤 STAB-3
増感色素 GS-1

(赤感性ハロゲン化銀乳剤の調製)(A液)と(B液)の添加時間及び(C液)と(D液)の添加時間を変更する以外はEMP-1と同様にして平均粒径0.40 μ m、変動係数0.08、塩化銀含有率99.5%の単分散立方体乳剤EMP-3を得た。又、平均粒径0.38 μ m、変動係数0.08、塩化銀含有率99.5%の単分散立方体乳剤EMP-3Bを得た。

チオ硫酸ナトリウム
塩化金酸
安定剤 STAB-1
安定剤 STAB-2
安定剤 STAB-3
増感色素 RS-1
増感色素 RS-2

STAB-1:1-(3-アセトアミドフェニル)-5

07、塩化銀含有率99.5モル%の単分散立方体乳剤EMP-1Bを得た。

【0190】上記EMP-1に対し、下記化合物を用い60℃にて最適に化学増感を行った。又、EMP-1Bに対しても同様に最適に化学増感した後、増感されたEMP-1とEMP-1Bを銀量で1:1の割合で混合し、青感性ハロゲン化銀乳剤(Em-B)を得た。

【0191】
0.8mg/モルAgX
0.5mg/モルAgX
 3×10^{-4} モル/モルAgX
 3×10^{-4} モル/モルAgX
 3×10^{-4} モル/モルAgX
 4×10^{-4} モル/モルAgX
 1×10^{-4} モル/モルAgX

EMP-2Bを得た。

【0193】上記EMP-2に対し、下記化合物を用い55℃にて最適に化学増感を行った。又、EMP-2Bに対しても同様に最適に化学増感した後、増感されたEMP-2とEMP-2Bを銀量で1:1の割合で混合し、緑感性ハロゲン化銀乳剤(Em-G)を得た。

【0194】
1.5mg/モルAgX
1.0mg/モルAgX
 3×10^{-4} モル/モルAgX
 3×10^{-4} モル/モルAgX
 3×10^{-4} モル/モルAgX
 4×10^{-4} モル/モルAgX

【0195】上記EMP-3に対し、下記化合物を用い60℃にて最適に化学増感を行った。又、EMP-3Bに対しても同様に最適に化学増感した後、増感されたEMP-3とEMP-3Bを銀量で1:1の割合で混合し、赤感性ハロゲン化銀乳剤(Em-R)を得た。

【0196】
1.8mg/モルAgX
2.0mg/モルAgX
 3×10^{-4} モル/モルAgX
 3×10^{-4} モル/モルAgX
 3×10^{-4} モル/モルAgX
 1×10^{-4} モル/モルAgX
 1×10^{-4} モル/モルAgX

-メルカプトテトラゾール

STAB-2: 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール

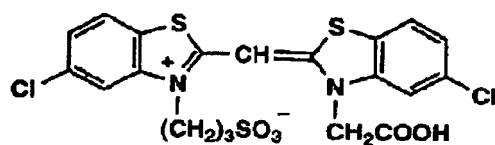
STAB-3: 1-(4-エトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール

尚、赤感性乳剤には、SS-1をハロゲン化銀1モル当たり 2.0×10^{-3} 添加した。

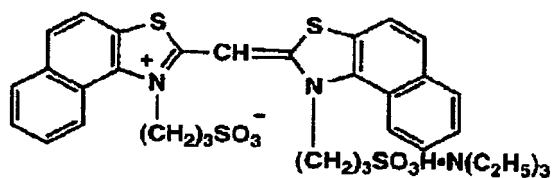
【0197】

【化70】

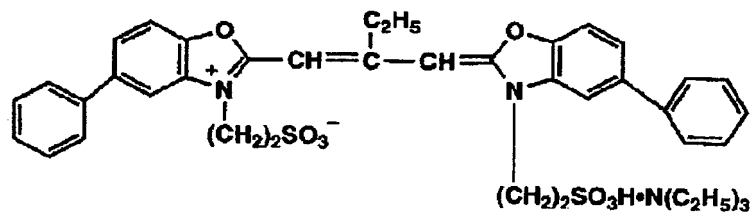
BS-1



BS-2



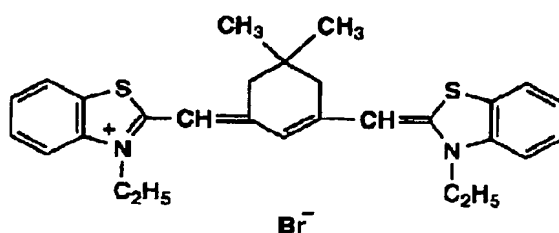
GS-1



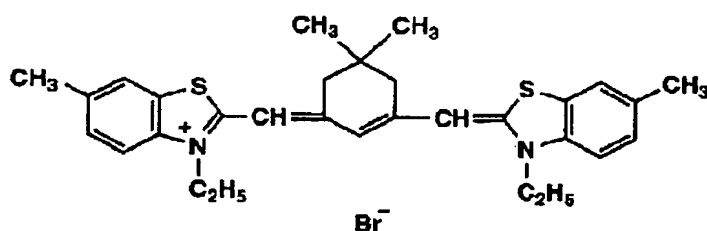
【0198】

【化71】

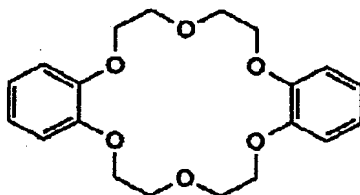
RS-1



RS-2



SS-1



【0199】このようにして作成した感光材料を試料101とする。

【0200】次に、試料101において、Y-1を表3に示すカプラー（添加量はY-1と同モル量）に替えた以外は試料101と同様にして、試料102～110を作製した。

【0201】これらの試料を常法により光楔露光（イエロー画像評価の場合は青色光露光、マゼンタ画像評価の場合は緑色光露光、シアン画像評価の場合は赤色光露光）した後、下記現像処理工程により現像処理を行っ

た。

【0202】

処理工程	処理温度	時間
発色現像	40.0±0.3℃	45秒
漂白定着	40.0±0.5℃	45秒
リンス	室温	60秒
アルカリ処理	室温	30秒
乾燥	60～80℃	30秒

現像処理液の組成を以下に示す。

【0203】

発色現像液

水	600ml
燐酸カリウム	40g
KCl	5g
ヒドロキシエチリデン-1,1-ジスルホン酸（30%）	4ml
水を加えて	1000ml
pH（25℃/水酸化カリウム）	12

漂白定着液

水	600ml
チオ硫酸アンモニウム（700g/l）	93ml
エチレンジアミン四酢酸鉄（III）アンモニウム	55g
エチレンジアミン四酢酸	2g
硝酸（67%）	30g

pH (25℃/酢酸およびアンモニウム水にて) 5.8

リンス液

塩素化イソシアヌール酸ナトリウム 0.02 g

脱イオン水 (誘電率 $5 \mu m/cm$ 以下) 1000 ml

pH 6.5

アルカリ処理液

水 800 ml

炭酸カリウム 30 g

水を加えて 1000 ml

pH (1N硫酸または1N水酸化カリウムにて) 10

更に試料102～110について以下の操作を行った
(試料111～119)。

キレート化液を作成し、5分間(21℃)浸漬し、10分間(30℃)で洗浄、乾燥を行った。

【0204】前記現像処理を行った後に下記組成の金属

【0205】

硫酸ニッケル7水和物 10 g

水 180 cc

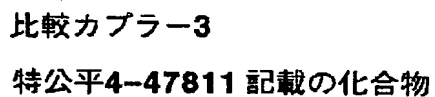
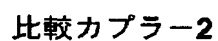
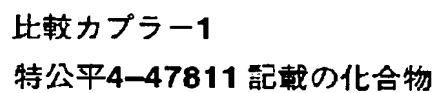
0.8% NH_3 水溶液 2.32 g

上記のように処理された試料102～119について濃度計(コニカ(株)社製KD-7型)を用いて濃度を測定し、更に、上記各処理済試料を高温・高湿(60℃、80%RH)雰囲気下に14日間放置し、色素画像の耐熱、耐光性を調べた。また、キセノンランプを用いて7日間照射を行い色素画像の耐光性を調べた。結果を表2

に示す。ただし、色素画像の耐光性、耐熱性及び耐湿性は初濃度1.0に対する耐光、耐熱及び耐湿試験後の残存率(%)で表す。

【0206】

【化72】



【表3】

試料 No.	カプラー	最高濃度	耐光性	耐熱性	耐湿性
試料102	II-3	2.2	68	77	80
試料103	II-8	2.0	70	76	78
試料104	II-12	2.1	67	76	77
試料105	III-2	2.0	88	77	78
試料106	III-3	1.9	71	78	80
試料107	V-4	1.9	73	74	77
試料108	比較カプラー1	1.6	55	77	78
試料109	比較カプラー2	1.7	56	77	76
試料110	比較カプラー3	1.5	61	75	75
試料111	II-3	2.3	89	93	92
試料112	II-8	2.1	90	92	94
試料113	II-12	2.1	90	95	94
試料114	III-2	2.0	91	93	93
試料115	III-3	2.1	90	96	94
試料116	V-4	2.0	92	92	91
試料117	比較カプラー1	1.6	56	80	79
試料118	比較カプラー2	1.7	55	78	78
試料119	比較カプラー3	1.6	62	77	76

【0208】表3の結果から明らかなようにカプラー部だけでキレート可能な本発明のカプラーを用いてキレート化を行った試料(111~116)はキレート化を行わないものに比べて耐光性、耐熱、耐湿性が向上している。また、発色性についても比較カプラーに比べ向上していることがわかる。

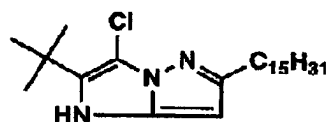
【0209】実施例2

次に試料101においてY-1を表4に示すカプラー(添加量はY-1と同モル量)に代え、発色用還元剤(36)を発色用還元剤(12)に(同モル添加)代えた以外は、全く同様にして、試料201~206を作製した。実施例1と同様の現像処理を行った後、更に金属キレート化浴処理を行い(試料207~212)、濃度計(コニカ(株)社製KD-7型)を用いて濃度を測定し、更に上記各処理済試料を高温・高湿(60℃、80%RH)雰囲気下に14日間放置し、色素画像の耐熱、耐湿性を調べた。また、キセノンランプを用いて7日間照射を行い色素画像の耐光性を調べた。結果を表4に示す。ただし、色素画像の耐光性、耐熱性及び耐湿性は初濃度1.0に対する耐光、耐熱及び耐湿試験後の残存率

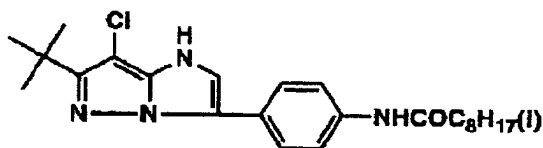
(%)で表す。

【0210】

【化73】



比較カプラー4



比較カプラー5

【0211】

【表4】

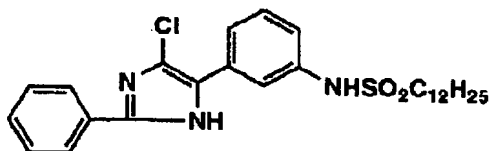
試料No.	カプラー	最高濃度	耐光性	耐熱性	耐湿性
試料201	VI-2	1.9	62	71	73
試料202	VI-4	2.0	64	70	74
試料203	VII-3	2.2	63	72	74
試料204	VII-8	2.1	63	72	75
試料205	比較カプラー-4	1.5	56	64	68
試料206	比較カプラー-5	1.6	58	70	71
試料207	VI-2	1.8	92	94	93
試料208	VI-4	2.0	91	94	95
試料209	VII-3	2.3	93	93	92
試料210	VII-8	2.2	90	95	94
試料211	比較カプラー-4	1.5	57	65	70
試料212	比較カプラー-5	1.6	58	69	71

【0212】表4の結果から明らかなようにカプラー部だけでキレート可能な本発明のカプラーを用いてキレート化を行った試料(207~210)はキレート化を行わないものに比べて耐光性、耐熱、耐湿性が向上している。また、発色性についても比較カプラーに比べ向上していることがわかる。また、発色用還元剤(12)においても同様の効果がみられた。

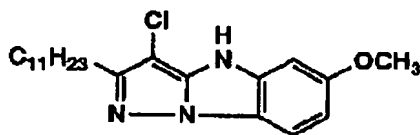
【0213】実施例3

次に試料101においてM-1を表5に示すカプラー(添加量はM-1と同モル量)に代えた以外は、全く同様にして、試料301~307を作製した。実施例1と

比較カプラー6(比較-a)



比較カプラー7



【0215】

【表5】

同様の現像処理を行った後、更にキレート化浴処理を行い(試料308~314)、濃度計(コニカ(株)社製KD-7型)を用いて濃度を測定し、更に、上記各処理済試料を高温・高湿(60℃、80%RH)雰囲気下に14日間放置し、色素画像の耐熱、耐湿性を調べた。また、キセノンランプを用いて7日間照射を行い色素画像の耐光性を調べた。結果を表5に示す。ただし、色素画像の耐光性、耐熱性及び耐湿性は初濃度1.0に対する耐光、耐熱及び耐湿試験後の残存率(%)で表す。

【0214】

【化74】

試料 No.	カプラー	最高濃度	耐光性	耐熱性	耐湿性
試料 301	I-8	2.2	56	72	73
試料 302	I-13	2.0	58	68	74
試料 303	I-16	2.1	57	68	75
試料 304	IV-2	2.2	59	69	72
試料 305	IV-5	2.2	58	70	73
試料 306	比較カプラー-6	1.6	48	61	68
試料 307	比較カプラー-7	1.6	50	62	70
試料 308	I-8	2.1	85	90	93
試料 309	I-13	2.2	87	91	92
試料 310	I-16	2.1	82	90	92
試料 311	IV-2	2.2	88	92	90
試料 312	IV-5	2.3	88	92	91
試料 313	比較カプラー-6	1.5	50	62	70
試料 314	比較カプラー-7	1.6	51	64	69

【0216】表5の結果から明らかなようにカプラー部だけでキレート可能な本発明のカプラーを用いてキレート化を行った試料308～312はキレート化を行わないものに比べて耐光性、耐熱、耐湿性が向上している。また、発色性についても比較カプラーを用いた試料に比べ向上していることがわかる。

【0217】実施例4

次に試料101においてY-1を表6に示すカプラー（添加量はY-1と同モル量）に代えた以外は、全く同様にして、試料401～409を作製した。現像前にまず、キレート浴処理を行い、この後に実施例1と同様の

現像処理を行った。上記各処理済試料を濃度計（コニカ（株）社製KD-7型）を用いて濃度を測定し、更に、高温・高湿（60℃、80％RH）雰囲気下に14日間放置し、色素画像の耐熱、耐湿性を調べた。また、キセノンランプを用いて7日間照射を行い色素画像の耐光性を調べた。結果を表6に示す。ただし、色素画像の耐光性、耐熱性及び耐湿性は初濃度1.0に対する耐光、耐熱及び耐湿試験後の残存率（％）で表す。

【0218】

【表6】

試料 No.	カプラー	最高濃度	耐光性	耐熱性	耐湿性
試料 401	II-3	2.1	92	90	88
試料 402	II-14	2.0	92	91	87
試料 403	II-18	2.2	90	88	88
試料 404	III-6	1.9	91	87	86
試料 405	III-9	1.8	90	88	85
試料 406	V-3	1.9	91	88	86
試料 407	比較カプラー-1	1.6	58	74	78
試料 408	比較カプラー-2	1.6	57	73	76
試料 409	比較カプラー-3	1.5	61	75	75

【0219】表6で明らかなように現像前にキレート化することで、カプラー部だけでキレート可能な本発明のカプラーを用いた試料401～406は比較カプラーを用いた試料に比べ耐光性、耐熱性及び耐湿性が向上している。

【0220】

【発明の効果】実施例で実証した如く、本発明によるハロゲン化銀カラー写真感光材料は形成される色素の画像保存性が十分に改良され、キレート色素を形成可能なカ

プラーを含有し、形成される分光吸収特性が良好な、即ち、例えばシアン色素においては、短波長側の切れがシャープでグリーン部に不正吸収が少ない、例えばマゼンタ色素においては、吸収がシャープでブルー部に不正吸収が少なく優れた効果を有し、また本発明による画像形成方法は、発色用還元剤とのカップリング反応によりキレート色素を形成可能なカプラーを含有する感光材料を金属を含有する処理液により処理することによりキレート色素を形成することができる。